

PETITORIO



03 010458 00

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
 Radicación : 82810458 00000003 Folios: 38
 Fecha (A/R): 2003-02-10 15:29:38
 Trámite : 811 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTN
 Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

1

SOLICITUD DE:



Patente de Invención



Patente de Modelo de Utilidad



Capítulo I



Capítulo II

2

SOLICITANTE
(71)

Nombre: CROMPTON CORPORATION

Dirección: Benson Road

Nacionalidad o domicilio: Middlebury, Estado de Connecticut,
E.U.A.

Lugar de Constitución: Estado de Delaware

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT ☐

C.E. ☐ Otro ☐

Cual _____

Número _____

3

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: GERMAN CASTILLO GRAU

Dirección: Carrera 13 No. 37-43 Piso 12

Teléfono: 265 7460 Fax: 26 9267

E-mail: info@castillograu.com

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐

C.E. ☐ OTRO ☐

Cual _____

Número 17'017.671 TP 2.978

4

INVENTOR(ES)
(72)

Nombre: Vasilije Knezevic, Lawrence R. Brecker, Michael H. Fish, Phillip J. Kleinlauth,
Radu Bacaloglu

Dirección: 240 E. 55 St., 8 Alder Way, 352 Pine Lake East Drive, 195 Vreeland Road,
27 Burlington Court

Nacionalidad o Domicilio: New York, NY., Armonk, NY., Wana, NJ., West Milford, NJ.,
Hamburg, NY., E.U.A.

5

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/US01/24741

Fecha: Agosto 7, 2001

Publicación Internacional No. WO 02/14328 A1

Fecha: Febrero 21, 2002

6

Título (54)

SINTESIS DIRECTA DE CARBOXILATOS DE ESTAÑO (II) Y CARBOXILATOS DE ESTAÑO (IV) DE ESTAÑO ELEMENTAL U OXIDOS DE ESTAÑO

7

Clasificación Internacional (51) B28D 1/22

8

Prioridad

SI



No



(33) País de origen

E.U.A.

(32) Fecha

Ago. 10, 2000

(31) Número de Solicitud

09/635615

9

Comprobante de pago N°:

8758

Fecha:

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

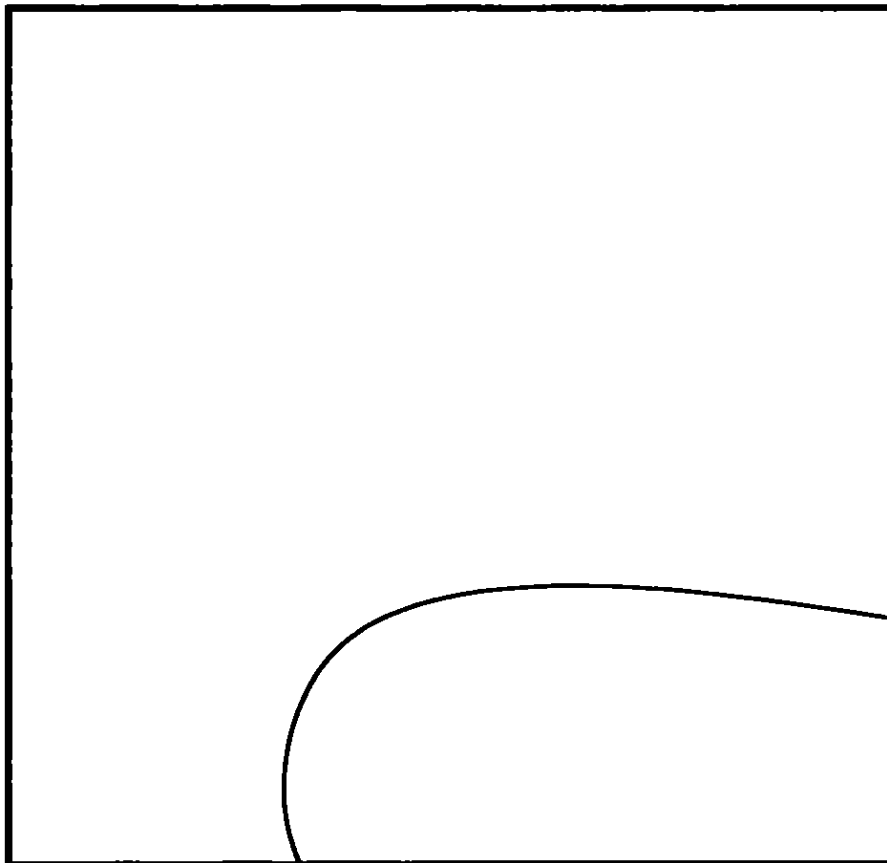
10

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso
- ☒ Certificado de existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☐ Documento de Cesión del inventor al solicitante o a su acusante
- ☐ Declaraciones
- ☐ Copia de la solicitud Internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud Internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos).
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito de material biológico.
- ☐ Arte final 12 x 12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ Otros

11

FIGURA CARACTERISTICA



12

Solicito la concesión de patente,

NOMBRE: GERMAN CASTILLO GRAU

FIRMA: C.C. 17017.671 de Bogotá T.F No. 2978 del C.S.J.

Instrucciones para la presentación de los anexos, ver reverso de esta página



7

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 83818434 00000000

Folios: 38

NIT : 900176089-2

Fecha (AMB): 2003-02-10 15:29:38

Trámite : 811 PCT-PATENT 379 FASE HACI 411 PRESENTA

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 03 - 8,758
FECHA : FEBRERO 10 DE 2003

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CASTILLO BRAU Y ASOCIADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	6635340	07/02/2003	6,961,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	400,000.00
		TOTAL :	\$ 400,000.00

SON: CUATROCIENTOS MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5, 7 y 10
Conmutador 382 0840
Fax 350 5220
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
21 February 2002 (21.02.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/14328 A1 ✓

- (51) International Patent Classification: C07F 7/22 (74) Agent: REITENBACH, Daniel; Crompton Corporation, 199 Benson Road, Middlebury, CT 06749 (US).
- (21) International Application Number: PCT/US01/24741 ✓
- (22) International Filing Date: 7 August 2001 (07.08.2001) (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KH, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/635,615 10 August 2000 (10.08.2000) US ✓
- (71) Applicant (for all designated States except US): CROMPTON CORPORATION [US/US]; 199 Benson Road, Middlebury, CT 06749 (US).
- (72) Inventors; and
- (75) Inventors/Applicants (for US only): KNEZEVIC, Vasilije [—/US]; 240 East 55th Street, New York, NY 10022 (US). BRECKNER, Lawrence, R. [—/US]; 8 Alder Way, Armonk, NY 10504 (US). FISCH, Michael [—/US]; 352 Pines Lake Drive East, Wayne, NJ 07470 (US). KLEINLAUTH, Philip, J. [—/US]; 195 Vreeland Road, West Milford, NJ 07480 (US). BACALOGLU, Radu [—/US]; 27 Burlington Court, Hamburg, NJ 07419 (US).
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KR, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:
— with international search report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: DIRECT SYNTHESIS OF TIN (II) CARBOXYLATES AND TIN (IV) CARBOXYLATES FROM ELEMENTAL TIN OR TIN OXIDES

(57) Abstract: A process for making a product containing tin (II) or tin (IV) carboxylates of formula $(RCOO)_nSn(OOCR')_4-n$ or $(R'COO)_nSn(OOCR')_4-n$, where each R, which may be the same or different, is hydrogen or a C_1 - C_{20} hydrocarbyl group, each R', which may be the same or different, is a C_1 - C_{20} hydrocarbyl group, and n is 0, 1, 2, 3, 4.

WO 02/14328 A1

6 X

SÍNTESIS DIRECTA DE CARBOXILATOS DE ESTAÑO (II) Y CARBOXILATOS DE ESTAÑO (IV) DE ESTAÑO ELEMENTAL U ÓXIDOS DE ESTAÑO

Últimamente se han sintetizado muchos carboxilatos de estaño y se les ha encontrado muchos usos, por ejemplo, como aditivos, reactivos y catalizadores para una variedad de productos. Por ejemplo, los carboxilatos de estaño (II) han sido ampliamente utilizados como catalizadores de síntesis para sistemas de poliuretano flexible como espumas flexibles para material de plancha basados en poliéter, tales como colchones y espumas moldeadas flexibles para los mercados de automóviles, muebles y alfombras. En particular, 2-etilhexanoato de estaño (II) (2-etilhexanoato estañoso), octoato de estaño (II) (octoato estañoso) y otras sales de carboxilato de estaño (II) son los catalizadores de los sistemas de poliuretano. Un estudio de los catalizadores que normalmente se utilizan en la química del poliuretano industrial y el mecanismo sobre el cual se basa su acción se puede encontrar en la publicación de A. Farkas y G.A. Mills, *Advanced Catalysis*, (13,393 (1962); J.H. Saunders y K.C. Frisch, *Polyurethanes, Part I*, Wiley-Interscience, New York, 1962, Capítulo VI; y K.C. Frisch y L.P. Rumao, *J. Macromol. Sci-Revs. Macromol Chem.*, C5 (1), 103-105 (1970). Este tipo de catalizadores metálicos son altamente aditivos para formación de uretano, aumentando la tasa de reacción del grupo de isocianato con el grupo hidroxilo del poliéter o poliéster. Además, dichos carboxilatos de estaño (II) se han utilizado como catalizadores para otras reacciones (ver por ejemplo, Cook, Patente estadounidense No. 3,716,523, titulada *Low Concentration Stannous Carboxylate Catalysis of Polyesterification*, expedida el 13 de febrero de 1973). Los carboxilatos de estaño (II) también han sido utilizados para preparar un catalizador de óxido de estaño (IV) para convertir monóxido y óxido de carbono en dióxido de carbono (Kolts, Patente estadounidense No. 5,071,818 titulada *Process for Preparation of Tin Dioxide Containing Catalyst Composition*, expedida el 10 de diciembre de 1991).

Además, se sabe que ciertos compuestos de estaño se utilizan para tratar catalizadores de craqueado empleados convencionalmente en el craqueado catalítico de hidrocarburos para la producción de gasolina, combustible para motores, componentes de aleación y destilados livianos. Si bien la presencia de ciertos metales en este tipo de catalizadores puede ser útil, la presencia de otros es dañina, y es posible volver pasivos estos metales dañinos tratando el catalizador contaminado con compuestos que contengan antimonio, estaño, indio o bismuto (ver por ejemplo, Patentes estadounidenses Nos. 4,495,104 y

6/5

4,257,919). Los compuestos de estaño son especialmente útiles como agentes de pasivación de vanadio, especialmente dodecanoato de estaño (II) y octadecanoato de estaño (II).

Este tipo de carboxilatos de estaño (II) (carboxilatos estañosos) son producidos comercialmente mediante un proceso basado en cloruro. Este proceso puede consistir en reaccionar el cloruro estañoso con carboxilatos sódicos para producir carboxilatos estañosos, haciendo reaccionar el cloruro estánico con metal de estaño para formar cloruro estañoso que luego reacciona con carboxilatos sódicos para formar carboxilatos estañosos, o haciendo reaccionar el metal Sn con HCl acuoso para producir cloruro estañoso que luego reacciona con carboxilatos sódicos para formar carboxilatos estañosos. Estos métodos comerciales, que necesariamente implican cloruros de estaño (u otros halogenuros) producen un producto que contiene impurezas de cloruro, las cuales pueden interferir con su uso final y requiere el uso de ácido clorhídrico o cloro gaseoso.

En la literatura aparece un método para la preparación de acetato de estaño (II); por ejemplo, la publicación de Gmelin, 8 Edición, 1975, No. 46, Parte C 2, págs 220-221 presenta la reacción de estaño metálico y ácido acético glacial, en el cual se permite que la reacción proceda durante 80 a 90 horas bajo condiciones de reflujo y en una atmósfera de gas inerte. El acetato de estaño (II) es el único producto de reacción.

Miller, Patente estadounidense No. 4,495,105 titulada *Preparation of Higher Tin Carboxylates on Improved Yields Using an Inert Gas*, expedida el 22 de enero de 1985, se refiere a un proceso para la preparación de carboxilatos de estaño de ácidos carboxílicos superiores: (a) haciendo reaccionar óxido de estaño (II) u óxido de estaño (IV) con un anhídrido de un ácido orgánico inferior, (b) haciendo reaccionar el producto de (a) con al menos un ácido carboxílico superior, y (c) recuperando el carboxilato de estaño del ácido carboxílico superior.

Ruf, Patente estadounidense No. 5,068,373, titulada *Method for the Preparation of Anhydrous Tin-(IV)-Carboxylates*, expedida el 26 de noviembre de 1991, se refiere a un método para reaccionar el estaño metálico o el acetato de estaño (II) con un exceso de anhídrido acético para producir acetato de estaño (IV). El acetato de estaño (IV) es separado de la mezcla de reacción y utilizado como separado o, si se desea, es convertido posteriormente a carboxilato de estaño (IV) con cuatro o más átomos de carbono mediante reacción con el ácido carboxílico apropiado.

7/6

Un objeto principal de la presente invención es proveer un método general para la producción de carboxilatos de estaño (II) y carboxilatos de estaño (IV) que sea económica y simple de hacer. En términos generales, un objeto de la invención es mejorar la técnica de producir carboxilatos de estaño sin la necesidad de halogenuros de estaño, otros compuestos organometálicos, o anhídridos carboxílicos. Un objeto de la presente invención es proveer un proceso para la preparación de carboxilatos de estaño superiores que utilice reactivos fácilmente disponibles y produzca altos rendimientos del carboxilato de estaño deseado. Otro objeto de la invención es proveer un método de preparación mediante el cual el carboxilato de estaño producido es sustancialmente libre de impurezas dañinas y tiene un alto nivel de estabilidad térmica. Estos y otros objetos, aspectos y ventajas de la presente invención serán aparentes para las personas versadas en la técnica a partir de la siguiente descripción.

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención alcanza estos objetivos y también exhibe las propiedades y las ventajas que se describen en este contexto.

Un aspecto de la presente invención comprende un proceso para hacer un producto que contenga carboxilatos de estaño (II) de la fórmula $(RCOO)_2 \cdot n Sn(OOCR')_n$, en donde cada R, que puede ser el mismo o diferente, es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C_1-C_{40} , cada R', que puede ser el mismo o diferente, es un grupo hidrocarbilo C_1-C_{40} , y n es 0, 1 ó 2; el proceso comprende:

(a) formar una mezcla de reacción combinando estaño elemental, un promotor, y uno o más compuestos que contengan carboxilato de la fórmula $R(CO)X$, en donde R es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C_1-C_{40} y X es un grupo hidroxilo, un átomo de halógeno, u $O(CO)R'$, en donde R' es un grupo hidrocarbilo C_1-C_{40} ;

(b) calentar la mezcla de reacción para formar una mezcla de reacción calentada;

(c) oxidar la mezcla de reacción calentada utilizando un gas que contenga oxígeno para formar una mezcla de reacción oxidada que contenga carboxilato de estaño (II) al igual que carboxilatos de estaño (IV); y

(d) reducir la mezcla de reacción oxidada con estaño elemental para convertir al menos una porción de los carboxilatos de estaño (IV) en carboxilatos de estaño (II) si se desean compuestos estañosos.

8 X

En algunas realizaciones de la invención, el número de moles de estaño elemental agregado a la mezcla de reacción formada en el paso (a) es igual o mayor que el número estequiométrico de moles capaces de reaccionar con los compuestos que contienen carboxilato de la fórmula $R(CO)X$ para generar compuestos estánicos o estañosos.

En realizaciones preferidas de la invención, el promotor se selecciona del grupo compuesto por: fenoles, peróxidos, hidroperóxidos estorbados e hidrocarburos que se oxidan para formar peróxidos e hidroperóxidos. Los promotores especialmente preferidos son 4-*tert*-butilcatecol y 2,5-di-*tert*-butilhidroquinona.

En una realización preferida de la invención, el promotor es agregado puro a la mezcla de reacción o en un vehículo. En una realización preferida de la invención, el vehículo es un glicol, alcohol, ácido carboxílico o poliglicol. Vehículos especialmente preferidos son ácido 2-etil 1-hexanóico y dipropilenglicol. En una realización preferida de la invención, el gas que contiene oxígeno es aire.

En una realización preferida de la invención, el estaño elemental es en una forma seleccionada del grupo compuesto por: lingotes, láminas, hojas, barras, alambres, astillas, balas, perlas, gránulos, estaño musgoso, polvo y cisco. En otra realización preferida de la invención, el paso de oxidación (c) se realiza entre 100°C y 200°C aproximadamente. Aún en otra realización preferida de la invención, el paso de oxidación (c) comprende además eliminar al menos una porción del agua producida durante el paso (c).

En una realización preferida de la invención, el proceso comprende además: (e) separar el estaño elemental sin reaccionar y los compuestos sin reaccionar que contengan carboxilato de la fórmula $R(CO)X$ del producto que contenga carboxilatos de estaño (II) de la fórmula $(RCOO)_2Sn$ para producir un producto purificado que contenga carboxilato de estaño (II) de la fórmula $(RCOO)_2Sn$. En una realización preferida de la invención, el paso de separación (e) se cumple por asentamiento de gravedad, filtración y destilación al vacío del producto que contenga carboxilatos de estaño (II) de la fórmula $(RCOO)_2Sn$.

En una realización preferida de la invención, el producto que contiene carboxilatos de estaño (II) de la fórmula $(RCOO)_2Sn$ comprende al menos 80 peso/porcentaje de $(RCOO)_2Sn$, más preferiblemente al menos 90 peso/porcentaje de $(RCOO)_2Sn$, aún más preferiblemente al menos 95

98
peso/porcentaje de $(\text{RCOO})_2\text{Sn}$, y más preferiblemente, al menos 97 peso/porcentaje de $(\text{RCOO})_2\text{Sn}$.

Otro aspecto de la presente invención comprende un proceso para hacer un producto que contenga carboxilatos de estaño (IV) de la fórmula $(\text{RCOO})_{4-t}\text{Sn}(\text{Y})_t$, en donde R es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo $\text{C}_1\text{-C}_{40}$, Y es X tal como se define abajo o un derivado de lo mismo, y t es 0, 1 o 2; el proceso comprende:

(a) formar una mezcla de reacción combinando estaño elemental, un promotor, y uno o más compuestos que contengan carboxilato de la fórmula $\text{R}(\text{CO})\text{X}$, en donde R es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ y X es un grupo hidroxilo, un átomo de halógeno, u $\text{O}(\text{CO})\text{R}'$, en donde R' es un grupo hidrocarbilo $\text{C}_1\text{-C}_{40}$;

(b) calentar la mezcla de reacción para formar una mezcla de reacción calentada;

(c) oxidar la mezcla de reacción calentada utilizando un gas que contenga oxígeno para formar una mezcla de reacción oxidada que contenga carboxilato de estaño (II).

A partir de la descripción en este contexto, la persona versada en la técnica observará que la presente invención produce los correspondientes carboxilatos del respectivo ácido carboxílico o anhídrido; por ejemplo, un ácido carboxílico de la fórmula $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ producirá carboxilatos de estaño (II) de la fórmula $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2\text{Sn}$ o carboxilatos de estaño (IV) de la fórmula $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_{4-t}\text{Sn}(\text{Y})_t$. En resumen, los medios R y T' del carboxilato del ácido carboxílico de la fórmula $\text{R}(\text{CO})\text{OH}$ o el anhídrido de la fórmula $\text{R}(\text{CO})\text{O}(\text{CO})\text{R}$ producen los correspondientes carboxilatos de estaño (II) de la fórmula $(\text{RCOO})_2\text{Sn}$ o los carboxilatos de estaño de la fórmula $(\text{RCOO})_4\text{Sn}$. Tal como lo observará la persona versada en la técnica, una mezcla de dos o más compuestos que contengan carboxilato de la fórmula $\text{R}(\text{CO})\text{X}$ producirá una mezcla de los correspondientes carboxilatos de estaño (II) o carboxilatos de estaño (IV), dependiendo de la identidad del grupo R en los compuestos que contengan carboxilato de la fórmula $\text{R}(\text{CO})\text{X}$ que se utilicen. Además, si se utiliza un anhídrido de la fórmula $\text{R}(\text{CO})\text{O}(\text{CO})\text{R}'$, en donde R y R' son diferentes, se producirá una mezcla de los carboxilatos de estaño (II) de las fórmulas $(\text{RCOO})_2\text{Sn}$, $(\text{R}'\text{COO})_2\text{Sn}$ y $(\text{RCOO})\text{Sn}(\text{OOCR})$ y se producirá una mezcla compleja similar de carboxilatos de estaño (IV) que tengan los grupos RCOO- y $\text{R}'\text{COO-}$.

10
9

Tal como se usa en este contexto, la expresión "estaño elemental", "estaño metálico", o "estaño" sin modificación significa estaño en su estado elemental (Sn), en cualquier forma alotrópica, es decir, estaño elemental comprende bien sea estaño gris (α -Sn) o estaño blanco (β -estaño) o ambos, aunque se prefiere el estaño blanco. El estaño elemental puede ser en cualquier forma de volumen adecuada, y preferiblemente, la forma de estaño elemental se selecciona del grupo compuesto por: lingotes, láminas, hojas, barras, alambres, astillas, balas, perlas, gránulos, estaño musgoso, polvo y cisco. Por lo general, el estaño grado industrial contiene impurezas, más comúnmente plomo, que generalmente permanece en el producto final pero que puede ser retirado en alguna etapa del proceso, o antes del proceso si se desea. El estaño elemental que se utiliza en los procesos de la presente invención será más probablemente el estaño grado industrial, el cual se obtiene del mineral de estaño (casiterita) e incluye, en algunos niveles, las impurezas que estuvieron presentes en el mineral o que fueron introducidas mediante el procesamiento del mineral. Tal como lo podrá observar la persona versada en la técnica, el uso de grados más puros de estaño, por ejemplo, aquél con bajos niveles de plomo o sin ningún grado de plomo, resultará en un producto de carboxilato de estaño que contenga correspondientemente niveles más bajos de plomo o ningún grado de plomo. Los procesos de la presente invención funcionan con estaño puro; estaño que contenga algunas impurezas y aleaciones que contengan estaño, y todas esas formas se abarcan dentro de la expresión estaño elemental, metal de estaño o estaño, tal como se utilizan en este contexto.

Tal como se utiliza aquí, la expresión "alquilo" se refiere a grupos lineales completamente saturados (cadena recta) y grupos de hidrocarbano ramificados; por ejemplo, alquilo incluye grupos lineales y ramificados de metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, actilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo y eicosilo. Tal como se usa en este contexto, la expresión "alquenilo" se refiere a grupos de hidrocarbano lineales o ramificados que contengan al menos un enlace doble carbono-carbono. Tal como se usa en este contexto, la expresión "alquinilo" se refiere a grupos de hidrocarbano lineales o ramificados que contengan al menos un enlace triple carbono-carbono. Tal como se usa en este contexto, la expresión "alifático(a)" se refiere a grupos de hidrocarbano lineales o ramificados, saturados o insaturados, es decir, grupos alquilo, grupos alquenilo y grupos alquinilo. Tal como se usa en este contexto, las expresiones "cicloalquilo" o alquilo cíclico" se refieren a grupos de hidrocarbano completamente saturados que contengan uno, dos, tres o más anillos cíclicos. Tal como se usa en este contexto, las expresiones

21
X

"cicloalqueno" o alqueno cíclico" se refieren a grupos de hidrocarbón que contengan uno, dos, tres o más anillos cíclicos y al menos un doble enlace carbono-carbono en el anillo, por ejemplo, un grupo ciclohexeno. Tal como se usa en este contexto, la expresión "cicloalifático(a)" se refiere a grupos de hidrocarbón saturados o insaturados que contengan uno, dos, tres o más anillos cíclicos, es decir, grupos cicloalquilo y grupos cicloalqueno. Tal como se usa en este contexto, la expresión "arilo" se refiere a un grupo que contenga uno o más anillos aromáticos, por ejemplo, arilo incluye biarilo, bifenilo, fenilo, naftilo, fenantranilo, antranilo y dos grupos arilo puenteados por un grupo alqueno. Tal como se usa en este contexto, las expresiones "alcarilo" o alquilarilo" se refieren a un grupo arilo sustituido por alquilo-, alqueno- o alquino-. Tal como se usa en este contexto, las expresiones "aralquilo" o "arilalquilo" se refieren a un grupo alquilo, alqueno o alquino sustituido con un grupo de arilo. Tal como se usa en este contexto, la expresión "hidrocarbilo" se refiere a grupos alifáticos, cicloalifáticos, arilo, alcarilo y aralquilo. Debe observarse que estas clasificaciones no son necesariamente exclusivas para un grupo en particular; de este modo, un grupo alifático lineal que contenga tanto un enlace doble carbono-carbono como un enlace triple carbono-carbono puede considerarse un grupo alqueno, un grupo alquino, o ambos. Debe entenderse que estructuras cíclicas, por ejemplo, grupos cicloalifáticos y grupos arilo, requieren al menos tres átomos de carbono para formar un anillo y por lo tanto, una expresión tal como "C1 a C40" cuando se aplica o modifica dicha estructura cíclica o si se aplica a una expresión, por ejemplo, hidrocarbilo, que incluye dichos grupos cíclicos, se entiende que solo designan realmente grupos cíclicos que contienen de 3 a 40 átomos de carbono para estos grupos cíclicos.

Tal como se usa en este contexto, las expresiones "carboxilatos de estaño", "halogenuros de estaño" y expresiones similares que no indiquen el estado de oxidación del estaño en el compuesto, significan que los compuestos tanto de estaño (II) como de estaño (IV) debe designarse por ello. Por el contrario, las expresiones "carboxilatos de estaño (II)" "cloruro estañoso", carboxilatos de estaño (IV)" y cloruro estánico" y expresiones similares que indican el estado de oxidación del estaño en el compuesto, tienen el significado común conocido por las personas versadas en la técnica y se usan cuando el estado de oxidación del estaño es un aspecto del significado de la declaración en la cual se usa la expresión. En la presente invención, un compuesto que contenga carboxilato de la fórmula $RC(O)X$, en donde R es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo, y X es un grupo hidroxilo, un átomo de halógeno, u $O(CO)R'$, en donde R' es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo, es agregado a la mezcla de reacción en el paso (a). Se contempla y

12
H

entiende que, en la medida que un compuesto posea un grupo carboxilato o pueda convertirse a un grupo carboxilato, por ejemplo, mediante hidrólisis, el mismo puede considerarse un equivalente al compuesto mencionado que contenga carboxilato de la fórmula $RC(O)X$; sin embargo, se prefiere un compuesto que contenga carboxilato de la fórmula $RC(O)X$. Tal como se usa en este contexto, la expresión "compuesto que contenga carboxilato" significa cualquier producto que tenga un grupo carboxilato ($-C(O)O-$) en la estructura. El grupo carboxilato se encuentra en muchas especies orgánicas conocidas, incluidos, sin limitación, ácidos carboxílicos, bien sea ácidos monocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos o ácidos policarboxílicos; las sales de ácidos carboxílicos; anhídridos del ácido carboxílico ("anhídridos"); y ésteres, y cada uno de estos compuestos se considera un compuesto que contenga carboxilato.

N realizaciones preferidas, de la invención, cada uno de R y R' son seleccionados independientemente del grupo compuesto por hidrógeno y grupos alifáticos, cicloalifáticos, arilo, alcarilo y aralquilo C_1 a C_{40} ; más preferiblemente, hidrógeno y grupos alifáticos, cicloalifáticos, arilo, alcarilo y aralquilo C_1 a C_{30} ; aún más preferiblemente, hidrógeno y grupos alifáticos, cicloalifáticos, arilo, alcarilo y aralquilo C_1 a C_{24} ; y más preferiblemente, hidrógeno y grupos alifáticos, cicloalifáticos, arilo, alcarilo y aralquilo C_1 a C_{22} . Aunque los grupos alifáticos, cicloalifáticos, arilo, alcarilo y aralquilo de R y R' pueden de por sí sustituirse con otros grupos o incluir otras funcionalidades, por ejemplo, los sustituyentes de halógeno o funcionalidades de éter, en realizaciones preferidas de la invención, R y R son seleccionados de grupos alifáticos cicloalifáticos, arilo, alcarilo y aralquilo que no son sustituidos ni funcionalizados de este modo.

Cuando X representa un átomo de cloruro o bromuro, un cloruro o bromuro de carboxilato combinado se forma con la fórmula general $(RCOO)SnCl$ o $(RCOO)SnBr$ y $(RCOO)_2SnCl_2$ o $(RCOO)_2SnBr_2$.

El paso de reducción ocurre cuando están presentes condiciones reductoras que dependen de temperatura. Por lo general, dicho paso de reducción ocurre en ausencia del oxígeno o cuando hay bajos niveles de oxígeno presente, bien sea porque el gas que contiene oxígeno se le ha agotado completa o parcialmente el oxígeno durante la reacción, o porque el oxígeno y/o el gas que contiene oxígeno ha sido parcial o totalmente removido mediante vacío o desplazado por un gas inerte, tal como nitrógeno, dióxido de carbono o por un gas noble.

13
12

Ejemplos de sales de estaño orgánico según la presente invención, son acetato de estaño (II), octoato de estaño (II), 2-etil hexanoato de estaño (II), oleato de estaño (II), laurato de estaño (II), adipato de estaño (II), oxalato de estaño (II), succinato de estaño (II), ftalato de estaño (II), benzoato de estaño (II), naftenato de estaño (II), butirato de estaño (II), hexanoato de estaño (II) y similares. Os catalizadores pueden usarse bien sea individualmente o en cualquier combinación. Además, este tipo de sales de estaño pueden combinarse además con una amina terciaria debido a que frecuentemente en este caso se observa sinergismo con respecto a la actividad catalítica.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención está dirigida a un proceso novedoso para sintetizar carboxilatos de estaño y los carboxilatos de estaño producidos por dicho método. La invención provee un método general para la producción de carboxilatos de estaño (II) y carboxilatos de estaño (IV) el cual es económico y sencillo.

Al contrario de los procesos de la técnica anterior, el proceso de la presente invención no usa ni produce un halogenuro metálico como un intermediato o material de inicio. Además, el proceso de la presente invención no emplea compuestos organometálicos para una reacción de sustitución del metal ni usa engorrosas condiciones de reacción empleadas en la reacción directa del metal y del ácido carboxílico. Aunque sin ajustarse a ninguna teoría en particular, se cree que el presente método procede por medio de un intermediato de óxido de estaño formado por oxidación del aire del metal en forma bruta (por ejemplo, volumen balas, virutas o polvometálico) el cual no es producido en ninguno de los métodos de la técnica anterior.

El método de la presente invención elimina el uso de cloruros o halogenuros mediante la producción de carboxilatos metálicos directamente del metal en bruto, lo cual generalmente resulta en costos de producción más bajos. Todos los procesos industriales tradicionales para hacer carboxilatos de estaño usan cloruros o halogenuros de estaño como material de inicio, y por lo tanto, los productos contienen altos niveles de los iones libres de estaño producidos en el proceso, por lo general sodio (Na+) y cloruro (Cl-). La presencia de altos niveles de sodio y cloruro en productos de carboxilato de estaño comercial indica que dichos productos han sido producidos usando un cloruro estañoso o una ruta de procesamiento de cloruro estánico. Puesto que la presente invención no procede por medio ni de otra forma usa halogenuro de estaño, en comparación con el carboxilato de estaño producido por los procesos tradicionales de síntesis de

142

halogenuro de estaño, los procesos de la presente invención contienen comparativamente, bajos niveles de sales libres de estaño en el producto final (y contienen niveles moderados de plomo, lo cual depende de la cantidad de plomo en el estaño elemental usado en el proceso). En general, el metal puede usarse en cualquier forma, bien sea en lingotes, láminas, hojas, barras, alambres, astillas, balas, perlas, gránulos, polvo, cisco, líquido o similar, aunque se prefieren ciertas formas como se explica más adelante.

Los altos costos de producción se asocian con el uso de procesos basados en cloruro para sintetizar carboxilatos estañosos debido al alto costo de la materia prima de hacer cloruro estañoso (el cual no se requiere en el proceso de la presente invención) y a los altos costos del lavado de los productos de carboxilato estañoso para reducir los niveles de sodio y de cloruro. El presente proceso produce los carboxilatos de estaño directamente de metal de estaño y por lo tanto, el costo de la materia prima es mucho más bajo. Además, los carboxilatos estañosos producidos directamente de metal de estaño son mucho más bajos en sodio y cloruro que los procesos basados en cloruro de estaño sin requerir el lavado con agua. Además, el presente proceso no presenta problemas de corrosión para el equipo ya que evita el uso de cloruros de estaño y por consiguiente, la formación de cloruro de hidrógeno a partir de hidrólisis.

Aunque más adelante se indican los procedimientos detallados de la síntesis para cada uno de estos pasos, debe entenderse que todos estos procedimientos son a manera de ejemplo y que la invención no se limita a los ejemplos que se presentan más adelante. Tal como lo observará la persona versada en la técnica, se conocen muchos métodos de síntesis, separación y análisis y diferentes aparatos y equipos que producirían los mismos resultados o resultados similares que los procedimientos y métodos que se describen más adelante. Por lo tanto se espera que los procedimientos que se presentan puedan ser modificados, suplementados o sustituidos por otros métodos conocidos por la persona versada en la técnica sin apartarse del espíritu de la invención ni de lo que en ella se divulga. Por ejemplo, el procedimiento por lotes que se describe puede ser modificado y optimizado para obtener un proceso continuo a los cuales se les adiciona continuamente reactivos y los pasos de calentamiento, oxidación, reducción separación se hacen continuamente en un aparato o serie de aparatos. La intención es que todos estos procedimientos y métodos los cubran las reivindicaciones adjuntas.

DESCRIPCION DE LA SÍNTESIS Y EJEMPLOS

15
TH

Los carboxilatos de estaño, tal como el carboxilato estañoso, son producidos cargando a un reactor un exceso de bala o polvo metálico de estaño, el ácido carboxílico y un promotor, tal como 4-*tert*-butilcatecol o 2,5-di-*tert*-butilhidroquinona, generalmente agregados puros o en un vehículo tal como un diol o glicol o ácido carboxílico, por ejemplo, dipropilenglicol y ácido 2-etil-1-hexanóico. La cantidad del promotor es de 1 a 20% del metal de estaño cargado, preferiblemente 1 a 2%. Otros compuestos similares tales como fenoles, peróxidos, hidroperóxidos estorbados e hidrocarburos que se oxidan para formar peróxidos e hidroperóxidos también pueden usarse como promotores. Esta masa de reacción, si está a temperatura ambiente, es calentada, por ejemplo a 60°C y se introduce un gas que contenga oxígeno, como aire. La temperatura de la masa de reacción es luego elevada a entre 140°C y 180°C, aunque el calor de la reacción también elevará la temperatura.

Si se desea un producto de carboxilato de estaño (IV), se permite que proceda la oxidación hasta que se alcance a un punto final seleccionado, por ejemplo, un nivel total de estaño entre 5 y 20% del producto, preferiblemente que entre 10 y 15% y 60 y 90%, preferiblemente entre 85 y 90% del estaño total sea de tipo estánico; el paso de oxidación se considerará completo y la mezcla del producto recuperada. La Separación del carboxilato de estaño (IV) del estaño sin reaccionar, reactivos, óxidos de estaño y carboxilato de estaño (II), si se desea, se hace luego para recuperar un producto purificado de carboxilato de estaño (IV).

Si se desea un producto de carboxilato de estaño (II), se continúa la oxidación hasta que se llegue a un punto final seleccionado, por ejemplo, a un nivel de estaño total entre 5 y 20% del producto, preferiblemente entre 10 y 15% y 60 y 90% , preferiblemente que el 85 a 90% del estaño total sea del tipo estañoso. En dicho punto final, se mantiene la temperatura, por ejemplo entre 140 y 170°C, y a la masa de reacción se le introduce un gas inerte, como nitrógeno, en lugar del gas que contenta oxígeno. La expresión "gas inerte" tal como se usa en este contexto, significa un gas que no reaccione con la masa de reacción, e incluye, sin limitación, gas nitrógeno, gas helio, gas neón, gas argón, gas criptón y similares. Durante este paso de reducción o desproporcionalización del proceso, el flujo de gas inerte se mantiene constante hasta que se alcance el punto final deseado. La masa de reacción puede ser luego purificada o sometida a un procedimiento de separación, por ejemplo, filtrando el producto de reacción y destilando al vacío

16
15

para eliminar el ácido sin reaccionar. Si se requiere, se hace una segunda filtración para eliminar cualquier estaño sin reaccionar y óxido estañoso o estánico.

Por lo general, la forma del metal de estaño usado, tiene influencia en las condiciones de reacción usadas en el proceso de la presente invención: las formas divididas más finamente de metal de estaño (por ej: polvo) tienen un área de superficie más grande y son más reactivas que las balas o los lingotes de estaño, permitiendo usar condiciones de reacción más suaves. Por ejemplo, el uso de polvo de estaño en lugar de bala de estaño para sintetizar los carboxilatos estañosos según la presente invención, permite hacer el paso de oxidación de la síntesis del polvo de estaño a una temperatura más baja (por ej: 100°C-120°C), que los 140°C-180°C requeridos para la síntesis de balas de estaño; y de hecho, dichas temperaturas más bajas pueden resultar en productos más claros de carboxilato de estaño, lo cual puede ser comercialmente más aconsejable.

Se pueden hacer lavadas para remover el promotor (por ejemplo, 4-*tert*-butilcatecol) y permitir condiciones de destilación más bajas mediante secado azeotrópico del agua y del 4-*tert*-butilcatecol, aunque un método de destilación bien diseñado y otro método de separación puede eliminar la necesidad de estos lavados. Adicionalmente, los pasos del proceso que requieran separación pueden emplear cualquiera de los métodos de separación conocidos en la técnica, dependiendo de cuáles métodos sean los más económicos y produzcan el producto de la mejor calidad (por ejemplo, asentamiento por gravedad, filtración, centrifugación, etc.) Por ejemplo, antes de la destilación de los ácidos carboxílicos se ha utilizado aceite mineral blanco con el fin de facilitar una remoción más fácil de los ácidos en exceso, lo cual ayuda a reducir los costos de procesamiento asociados con la destilación.

Aunque las proporciones de estaño estañoso/estánico y las mediciones de estaño total se hicieron mediante titulaciones del método húmedo yodométrico, se puede usar cualquier método analítico adecuado, incluidas titulaciones potenciométricas manuales y automatizadas, análisis de fluorescencia de rayos X, análisis IR o mediciones de colorimetría.

Importantes parámetros en la síntesis son el uso de un exceso de metal de estaño y un promotor. El promotor (por ej: 4-*tert*-butilcatecol) promueve la oxidación del metal de estaño a óxido estañoso/carboxilato estañoso durante el paso de oxidación y también es necesario, junto con el exceso de metal de estaño, durante el paso de reducción para promover la formación de carboxilato estañoso. De este modo, el promotor parece actuar como un catalizador para la formación

de carboxilato estañoso, y al mismo tiempo actúa como inhibidor de la oxidación del estaño estañoso durante el paso de reducción/desproporcionalización.

Ejemplos de Síntesis

Ejemplo 1: 2-etilhexanoato estañoso de bala de estaño

A un reactor de dos litros se le cargaron 500 gramos de bala de estaño, 1250 gramos de ácido 2-etil-1-hexanóico, 15 gramos de 4-*tert*-butilcatecol y 15 gramos de dipropilenglicol y se calentó la mezcla a 60°C. Se introdujo aire por debajo de la superficie de la masa de reacción y la mezcla de reacción se calentó entre 155 y 170°C. Luego de cuatro horas de oxidación, el análisis de la mezcla de reacción indicó 15,1% estaño estañoso y 16,7% de estaño total.

En seguida se calentó la masa de reacción a 165°C y el aire se reemplazó con gas nitrógeno. Luego de 1,5 horas, el análisis de la masa de reacción reveló 17,3% de estaño estañoso y 17,4% de estaño total. A la mezcla de reacción se le decantó la bala de estaño sin reaccionar y luego se destiló al vacío (2-5 mmHg) a 165°C para remover el ácido 2-etil-1-hexanóico sin reaccionar y luego se filtró con una ayuda de filtro. El producto filtrado contenía 28,5% de estaño estañoso y 28,7% de estaño total. El saldo del material final fue el siguiente: 758 gramos de 2-etilhexanoato estañoso, 222 gramos de bala de estaño sin reaccionar y 711 gramos de ácido 2-etil-1-hexanóico.

Ejemplo 2: 2-etilhexanoato estañoso de polvo de estaño y bala de estaño

A un reactor de 6 litros se le cargaron 400 gramos de polvo de estaño, 1600 gramos de bala de estaño, 3000 gramos de ácido 2-etil-1-hexanóico y 10 gramos de 4-*tert*-butilcatecol. La mezcla se calentó a 60°C y se introdujo aire por debajo de la superficie de la mezcla. Luego se mantuvo la temperatura de la reacción entre 80°C y 120°C durante 10 horas y se analizó el contenido estañoso como 86% del estaño total (15%). En seguida se reemplazó el aire por gas nitrógeno y se le agregaron 15 gramos de dipropilenglicol. La temperatura de la reacción de la mezcla se mantuvo a 155°C durante 2 horas hasta que el 98,3% del estaño total fue estañoso. A la masa de reacción se le decantó el estaño sin reaccionar y se filtró para eliminar pequeñas cantidades de óxido estañoso. En seguida se destiló la masa de reacción bajo 2mm Hg al vacío a 145°C para obtener 1812 gramos de producto de octoato estañoso con 28% de estaño estañoso y 29% de estaño total.

Ejemplo 3: Oleato Estañoso

A un reactor de un litro se le cargaron 500 gramos de ácido oléico, 150 gramos de bala de estaño, y 1,5 gramos de 4-*tert*-butilcatecol. Esta mezcla de reacción se calentó a 80°C y se le introdujo aire. La temperatura de la reacción se elevó gradualmente a 140°C hasta que se alcanzó el 15% de estaño estañoso. Luego se filtró la mezcla para eliminar cualquier óxido estañoso sin reaccionar para formar 575 gramos de producto.

Ejemplo 4: Estearato Estañoso

A un reactor de un litro se le cargaron 130 gramos de bala de estaño, 20 gramos de polvo de estaño, 330 gramos de ácido esteárico y 5 gramos de 4-*tert*-butilcatecol. Esta mezcla de reacción se calentó a 80°C y se le introdujo aire. La temperatura de la reacción se elevó gradualmente a 140°C hasta que se alcanzó un nivel de 13,4% de estaño estañoso y 17,6% de estaño total. Luego el aire fue reemplazado por nitrógeno y se elevó la temperatura de 140°C a 160°C. Luego de dos horas, la mezcla de la reacción contenía 16,2% de estaño estañoso y 17,6% de estaño total. A la masa de reacción se le decantó el estaño sin reaccionar y luego se filtró a 140°C para formar 398 gramos de producto.

Ejemplo 5: Coconato Estañoso

A un reactor de un litro se le cargaron 225 gramos de bala de estaño, 600 gramos de ácido de coco y 5 gramos de 4-*tert*-butilcatecol. Esta mezcla de reacción se calentó a 80°C y se le introdujo aire. La masa de reacción se calentó a 140°C-160°C y el nivel estañoso alcanzó 14,5% y el del estaño total 17,5%. Luego el aire se reemplazó por nitrógeno y la reacción continuó hasta alcanzar un nivel estañoso de 21,8% y 22,3% de estaño total. A la masa de la reacción se le decantó la bala de estaño sin reaccionar y se filtró para formar 770 gramos de producto.

Típicamente, los carboxilatos de estaño que se hacen mediante el proceso de la presente invención contienen 97% de estaño estañoso. Todos estos productos tienen niveles de cloruro por debajo de 50 ppm, con frecuencia inferiores a 20 ppm, mientras que los niveles de sodio son normalmente inferiores a 50 ppm, con frecuencia inferiores a 20 ppm. Por el contrario, las muestras comerciales de octoato de estaño (II), que presumiblemente se hacen mediante un intermediato de cloruro de estaño, típicamente tienen niveles de cloruro por encima de 80 ppm, algunas veces superiores a 2000 ppm, mientras que los

niveles de sodio son típicamente superiores a 380 ppm, con frecuencia superiores a 2000 ppm.

Se entiende también que la eficiencia del proceso básico puede mejorarse reciclando porciones sin usar o sin reaccionar del metal o del ácido carboxílico. Se entiende también que el proceso de lote básico puede modificarse al respectivo proceso continuo con la realización de eficiencias económicas y procesos esperados.

Como ya se dijo, la intención de los ejemplos que se presentan en esta descripción son para describir aún más los aspectos de la presente invención. Los ejemplos son solamente a manera de ilustración y no deben interpretarse como limitantes del alcance de la invención. Por lo tanto, el alcance de la presente intención solo deberá limitarse por las reivindicaciones adjuntas y sus equivalentes.

REIVINDICACIONES:

1. Un proceso para hacer un producto que contenga carboxilatos de estaño (II) de la fórmula $(RCOO)_{2-n} Sn(OOCR')_n$, en donde cada R, que puede ser el mismo o diferente, es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C_1-C_{40} , cada R', que puede ser el mismo o diferente, es un grupo hidrocarbilo C_1-C_{40} , y n es 0, 1 ó 2; el proceso comprende:

(a) formar una mezcla de reacción combinando estaño elemental, un promotor, y uno o más compuestos que contengan carboxilato de la fórmula $R(CO)X$, en donde R es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C_1-C_{40} y X es un grupo hidroxilo, un átomo de halógeno, u $O(CO)R'$, en donde R' es un grupo hidrocarbilo C_1-C_{40} ;

(b) calentar la mezcla de reacción para formar una mezcla de reacción calentada;

(c) oxidar la mezcla de reacción calentada utilizando un gas que contenga oxígeno para formar una mezcla de reacción oxidada que contenga carboxilato de estaño (II) al igual que carboxilatos de estaño (IV); y

(d) reducir la mezcla de reacción oxidada con estaño elemental para convertir al menos una porción de los carboxilatos de estaño (IV) en carboxilatos de estaño (II).

2. El proceso según la reivindicación 1, en el cual el número de moles de estaño elemental agregado a la mezcla de reacción formada en el paso (a) es igual o superior al número estequiométrico de moles capaces de reaccionar con compuestos que contengan carboxilato de la fórmula $R(CO)X$ para formar compuestos estañosos.

3. El proceso según la reivindicación 1, en el cual el promotor es seleccionado del grupo compuesto por: fenoles, peróxidos, hidroperóxidos e hidrocarburos estorbados que se oxidan para formar peróxidos e hiperóxidos.

4. El proceso según la reivindicación 1, en el cual el promotor es 4-*tert*-butilcatecol o 2,5-di-*tert*-butilhidroquinona.

5. El proceso según la reivindicación 1, en el cual el promotor es agregado a un vehículo antes de ser agregado a la mezcla de reacción.

- 21
- 28
6. El proceso según la reivindicación 5, en el cual el vehículo es un glicol, alcohol o poliglicol.
 7. El proceso según la reivindicación 6, en el cual el vehículo es dipropilenglicol.
 8. El proceso según la reivindicación 1, en el cual el gas que contiene oxígeno es aire.
 9. El proceso según la reivindicación 1, en el cual el estaño elemental es en una forma seleccionada del grupo compuesto por lingotes, láminas, hojas, barras, alambres, astillas, balas, perlas, gránulos, estaño musgoso, polvo y cisco.
 10. El proceso según la reivindicación 1, en el cual el paso de oxidación (c) se hace a una temperatura entre 100°C y 200°C aproximadamente.
 11. El proceso según la reivindicación 1, en el cual el paso de oxidación (c) comprende además eliminar al menos una porción del agua producida durante el paso (c).
 12. El proceso según la reivindicación 1, que además comprende:
 - (e) separar el estaño elemental sin reaccionar y los compuestos sin reaccionar que contengan carboxilato de la fórmula $R(CO)X$ del producto que contenga carboxilatos de estaño (II) de la fórmula $(RCOO)_2Sn$ para producir un producto purificado que contenga carboxilatos de estaño (II)
 13. El proceso según la reivindicación 12, en el cual el paso de separación (e) se hace lavando con agua el producto que contenga carboxilatos de estaño (II).
 14. El proceso según la reivindicación 1, en el cual el producto que contiene carboxilatos de estaño (II) comprende al menos 80 peso/porcentaje de carboxilatos estañosos.
 15. El proceso según la reivindicación 14, en el cual el producto que contiene carboxilatos de estaño (II) comprende al menos 90 peso/porcentaje de carboxilatos estañosos.
 16. El proceso según la reivindicación 15, en el cual el producto que contiene carboxilatos de estaño (II) comprende al menos 95 peso/porcentaje de carboxilatos estañosos.

22
25

17. El proceso según la reivindicación 16, en el cual el producto que contiene carboxilatos de estaño (II) comprende al menos 97 peso/porcentaje de carboxilatos estañosos.

18. Un proceso un proceso para hacer un producto que contenga carboxilatos de estaño (IV) de la fórmula $(\text{RCOO})_{4-t}\text{Sn}(\text{Y})_t$, en donde R es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo $\text{C}_1\text{-C}_{40}$, Y es X tal como se define abajo o un derivado de lo mismo, y t es 0, 1 o 2; el proceso comprende:

(a) formar una mezcla de reacción combinando estaño elemental, un promotor, y uno o más compuestos que contengan carboxilato de la fórmula $\text{R}(\text{CO})\text{X}$, en donde R es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ y X es un grupo hidroxilo, un átomo de halógeno, u $\text{O}(\text{CO})\text{R}'$, en donde R' es un grupo hidrocarbilo $\text{C}_1\text{-C}_{40}$;

(b) calentar la mezcla de reacción para formar una mezcla de reacción calentada; y

(c) oxidar la mezcla de reacción calentada utilizando un gas que contenga oxígeno para formar una mezcla de reacción oxidada que contenga carboxilato de estaño (II).

19. El proceso según la reivindicación 18, en el cual el número de moles de estaño elemental agregado a la mezcla de reacción formada en el paso (a) es igual o mayor que el número estequiométrico de moles capaces de reaccionar con los compuestos que contengan carboxilatos de la fórmula $\text{R}(\text{CO})\text{X}$ para generar compuestos estánicos.

20. El proceso según la reivindicación 18, en el cual el promotor es seleccionado del grupo compuesto por: fenoles, peróxidos, hidroperóxidos e hidrocarbonos estorbados que se oxidan para formar peróxidos e hidroperóxidos.

21. El proceso según la reivindicación 18, en el cual el promotor es 4-*tert*-butilcatecol o 2,5-di-*tert*-butilhidroquinona.

22. El proceso según la reivindicación 18, en el cual el promotor es agregado a un vehículo antes de ser agregado a la mezcla de reacción.

23. El proceso según la reivindicación 22, en el cual el vehículo es un glicol, alcohol o poliglicol.

24. El proceso según la reivindicación 23, en el cual el vehículo es dipropilenglicol.

25. El proceso según la reivindicación 18, en el cual el gas que contiene oxígeno es aire.

26. El proceso según la reivindicación 18, en el cual el estaño elemental es en una forma seleccionada del grupo compuesto por lingotes, láminas, hojas, barras, alambres, astillas, balas, perlas, gránulos, estaño musgoso, polvo y cisco.

27. El proceso según la reivindicación 18, en el cual el paso de oxidación (c) se hace a una temperatura entre 100°C y 200°C aproximadamente.

28. El proceso según la reivindicación 18, en el cual el paso de oxidación (c) comprende además eliminar al menos una porción del agua producida durante el paso (c).

29. El proceso según la reivindicación 18, que además comprende:

(d) separar el promotor, el estaño elemental sin reaccionar y los compuestos sin reaccionar que contengan carboxilato de la fórmula $R(CO)X$ del producto carboxilatos de estaño (IV) para producir un producto purificado que contenga carboxilatos de estaño (IV).

30. El proceso según la reivindicación 29, en el cual el paso de separación (d) se hace lavando con agua el producto que contenga carboxilatos de estaño (IV).

31. El proceso según la reivindicación 30, en el cual el producto que contiene carboxilatos de estaño (IV) comprende al menos 80 peso/porcentaje de carboxilatos de estaño (IV).

32. El proceso según la reivindicación 31, en el cual el producto que contiene carboxilatos de estaño (IV) comprende al menos 90 peso/porcentaje de carboxilatos de estaño (IV).

33. El proceso según la reivindicación 32, en el cual el producto que contiene carboxilatos de estaño (IV) comprende al menos 95 peso/porcentaje de carboxilatos de estaño (IV).

34. El proceso según la reivindicación 33, en el cual el producto que contiene carboxilatos de estaño (IV) comprende al menos 97 peso/porcentaje de carboxilatos de estaño (IV).

35. Un producto que contiene los carboxilatos de estaño (II) de la fórmula $(\text{RCOO})_2\text{Sn}$ producidos mediante el proceso de la reivindicación 1.

36. Un producto que contiene los carboxilatos de estaño (IV) de la fórmula $(\text{RCOO})_4\text{Sn}$ producidos mediante el proceso de la reivindicación 18.

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

Un proceso para hacer un producto que contenga carboxilatos de estaño (II) de la fórmula $(\text{RCOO})_{2-n} \text{Sn}(\text{OOCR}')_n$, en donde cada R, que puede ser el mismo o diferente, es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo $\text{C}_1\text{-C}_{40}$, cada R', que puede ser el mismo o diferente, es un grupo hidrocarbilo $\text{C}_1\text{-C}_{40}$, y n es 0, 1 ó 2; el proceso comprende:

(a) formar una mezcla de reacción combinando estaño elemental, un promotor, y uno o más compuestos que contengan carboxilato de la fórmula $\text{R}(\text{CO})\text{X}$, en donde R es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ y X es un grupo hidroxilo, un átomo de halógeno, u $\text{O}(\text{CO})\text{R}'$, en donde R' es un grupo hidrocarbilo $\text{C}_1\text{-C}_{40}$;

(b) calentar la mezcla de reacción para formar una mezcla de reacción calentada;

(c) oxidar la mezcla de reacción calentada utilizando un gas que contenga oxígeno para formar una mezcla de reacción oxidada que contenga carboxilato de estaño (II) al igual que carboxilatos de estaño (IV); y

(d) reducir la mezcla de reacción oxidada con estaño elemental para convertir al menos una porción de los carboxilatos de estaño (IV) en carboxilatos de estaño (II)

Se extrae solo 25, forgeta.

Castillo Grau & Associates

Law Offices

P.O. Box 251473

Bogotá, Colombia

FOR PATENTS AND TRADEMARKS IN

COLOMBIA

PODER GENERAL

(1) CROMPTON CORPORATION

domiciliado en (2) Benson Road, Middlebury, Estado de Connecticut, Estados Unidos de América

nombra al Dr. Germán Castillo Grau y/o Adriana Castillo Gibeone y/o Luis Felipe Castillo Gibeone

con oficinas en la Carrera 13 No. 37-43, Piso 12 en Bogotá, D.C., Colombia como sus representantes con poder especial amplio y suficiente, para recabar de las oficinas y autoridades Colombianas, administrativas, judiciales o de policía, en primera o segunda instancia, la Obtención de Patentes de Invención, Registro de Marcas, de Diseños Industriales, de Nombres y Enseñas Comerciales, lo mismo que traspaños, extensiones, renovaciones, cambios de nombre y domicilio, registro de licencias de explotación y registro de licencias de uso referentes a tales actuaciones, a cuyo efecto las faculta para dar ante dichas autoridades todos los pasos necesarios al objeto indicado, elevar solicitudes, formular descripciones, enmiendas, protestas, declaraciones, apelaciones y reclamos, solicitar la aplicación de medidas cautelares, aceptar en nuestro nombre y representación la Cesión de derechos de invención y de patente de invención que se nos haga por cualquier persona, abonar todos los impuestos cuotas y pagos determinados por la ley, recibir todos los documentos y valores dando el descargo respectivo, llenar cualesquiera otros requisitos, desistír, y tomar en fin todas las medidas que creyeren conducentes al resguardo de nuestros intereses y en caso de presentarse oposiciones para que intervengan como demandantes o como demandados, con todas las demás facultades legales necesarias. Este poder comprende además las facultades de recibir, desistír, transigir, comprometer, sustituir, revocar sustituciones, recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extra-judiciales.

Dado y firmado

Firma/Signature CROMPTON CORPORATION

Corporate Seal to be Affixed

GENERAL POWER OF ATTORNEY

(1) CROMPTON CORPORATION

domiciled in (2) Benson Road, Middlebury, Connecticut, U. S. A.

hereby appoint Dr. Germán Castillo Grau and/or Adriana Castillo-Gibeone and/or Luis Felipe Castillo-Gibeone

with offices at Carrera 13 No. 37-43, 12th Floor in Bogotá, Colombia as our representatives with special ample and sufficient power to obtain from the offices and Colombian authorities, administrative, judicial and police, in first or in second instance, Patents of Invention, registration of Trade or Service Marks, Industrial Designs, of Commercial Names and Emblems, as well as assignments, extensions, renewals, changes of names and addresses, registration of licences of exploitation and licences of use referring to said actions who are empowered to take before said authorities all of the necessary steps for the purposes indicated, to file applications, to formulate descriptions, corrections, protests, declarations, appeals and claims, apply for precautionary measures, to accept on our behalf and representation the assignment of rights on invention and titles of invention that may be given to us by any person, to pay all taxes, quotas and payments prescribed by law, to receive all the documents and proceeds giving the respective acquiescence or receipt, to fulfill any other requisites to desist and take in fact any other measures that may be deemed conducive to the safeguard of our interests, and in case oppositions are presented to intervene as plaintiff or defendant, with all necessary legal faculties. This power includes the faculties to receive, desist, compromise, transact, substitute it in all or in part, to revoke substitutions, to receive notifications and to appoint judicial or extra-judicial attorneys.

Given and signed in (4)

Janier Reyero October 29, 2002
Assistant Secretary Middlebury, CT

22

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: The United States of America

THIS PUBLIC DOCUMENT

2. has been signed by **PATRICIA J. KNIZLEY**

3. acting in the capacity of **NOTARY PUBLIC**

4. in the State of Connecticut for the term of **March 1, 2002 to February 28, 2007**

CERTIFIED

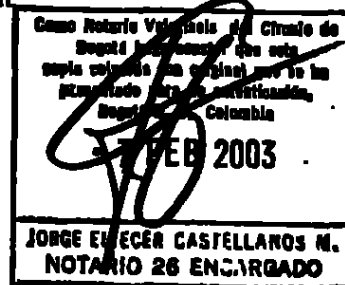
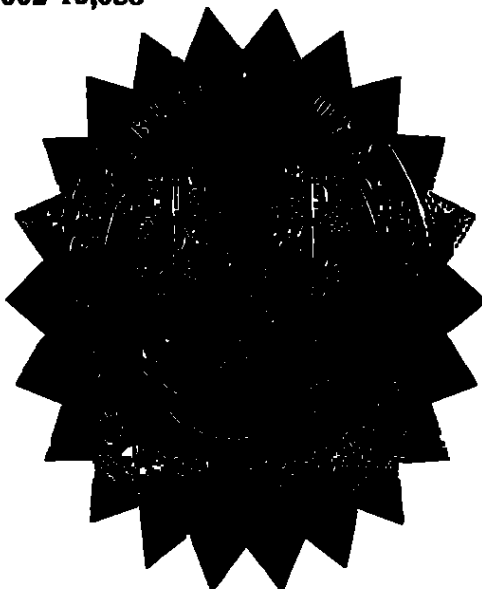
5. at **Hartford, Connecticut**

6. on **November 7, 2002**

7. by **SUSAN BYSIEWICZ**, Secretary of the State of Connecticut

8. Number : **2002-10,058**

9. Seal :



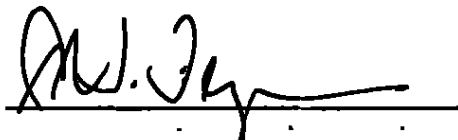
10. Signature


Secretary of the State

18

CERTIFICATION OF AUTHORITY TO SIGN

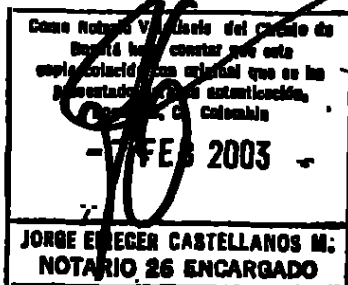
I, **JOHN T. FERGUSON II**, Senior Vice President and General Counsel of **CROMPTON CORPORATION**, Benson Road, Middlebury, Connecticut 067491, a corporation of the state of Delaware, United States of America, do hereby certify that **DANIEL REITENBACH** is an Assistant Secretary of the aforesaid corporation and is authorized to sign on behalf of the said corporation documents, particularly powers of attorney relating to patents and trademarks and other matters in the field of industrial and intellectual property.

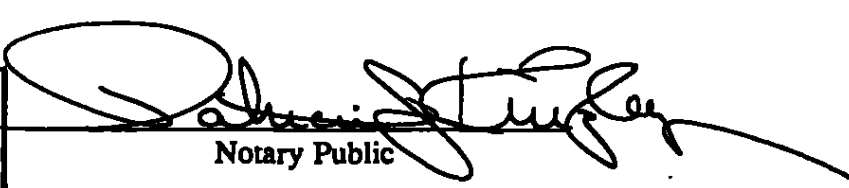


NOTARIAL ACKNOWLEDGEMENT

STATE OF CONNECTICUT)
 ss: Middlebury
COUNTY OF NEW HAVEN)

On this 1st day of November, 2002, before me, a Notary Public in and for the abovementioned county, personally came **JOHN T. FERGUSON II**, known to me to be the Senior Vice President and General Counsel of **CROMPTON CORPORATION**, the Corporation named and described above, and he acknowledged to me that he executed the foregoing instrument by authority of the said Corporation and for the purposes therein expressed.




Notary Public

PATRICIA M. ...
NOTARY PUBLIC
... ...

TRADUCCIÓN NO. 8863 DE UN DOCUMENTO ESCRITO EN INGLÉS, realizada por María Mercedes Uricoechea T., Traductora/Intérprete Oficial según Res. 10607 del 31 de diciembre de 1981 del Ministerio de Justicia. Bogotá, 21 de noviembre de 2002.

LEGALIZACIONES DE UN PODER CON TRADUCCIÓN AL ESPAÑOL, OTORGADO POR CROMPTON CORPORATION a los DRS. GERMAN CASTILLO GRAU Y/O ADRIANA CASTILLO GIBSON Y/O LUIS FELIPE CASTILLO GIBSON.

PODER firmado el 29 de octubre de 2002 por Daniel Reitenbach, Secretario Asistente, en Middlebury, CT.

CERTIFICACIÓN DE AUTORIDAD PARA FIRMAR

Yo, JOHN T. FERGUSSON II, Vicepresidente Senior y Asesor General de CROMPTON CORPORATION, situada en Benson Road, Middlebury, Connecticut 067491, una compañía del estado de Delaware, Estados Unidos de América, por el presente certifico que DANIEL REITENBACH es el Secretario Asistente de dicha compañía y que está autorizado para firmar en nombre de dicha compañía, documentos, en particular poderes relacionados con patentes y marcas y otros asuntos en el campo de la propiedad industrial e intelectual.

RECONOCIMIENTO NOTARIAL

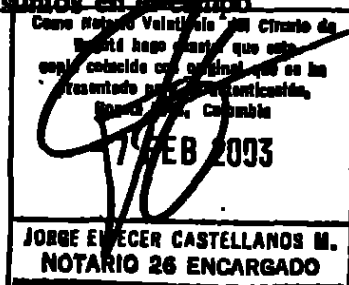
Estado de CONNECTICUT

CONDADO DE NEW HAVEN

Middlebury

Hoy 1 de noviembre de 2002 compareció ante mí, un Notario Público del condado arriba mencionado, el señor JOHN T. FERGUSON II, quien se que es el Vicepresidente Señor y Asesor General de CROMPTON CORPORATION, la Compañía allí nombrada y reconoció ante mí haber suscrito el documento adjunto por autorización de dicha Compañía y para los propósitos que allí se expresan.

(FIRMA Y SELLO SECO ROJO) PATRICIA J. KNIZLEY. Notaria Pública. Mi comisión vence el 28 de febrero de 2007.



W María Mercedes Uricoechea
Res. No. 10607 Minjusticia
Traductora Juramentada

LEGALIZACION

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. País: Estados Unidos de América

Este documento público

2. fue suscrito por PATRICIA J. KNIZLEY

3. quien actúa en capacidad de: NOTARIA PUBLICA

4. en el Estado de Connecticut por la vigencia entre el 1 de marzo de 2002 al 28 de febrero de 2007.

Certificado

5. en Hartford, Connecticut

6. hoy 7 de noviembre de 2002

7. por el Susan BYSIEWICZ, Secretaria del Estado de Connecticut

8. No. 2002-10,058

9. Sello

10. Firma

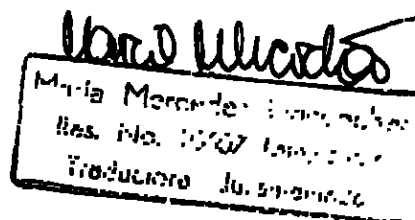
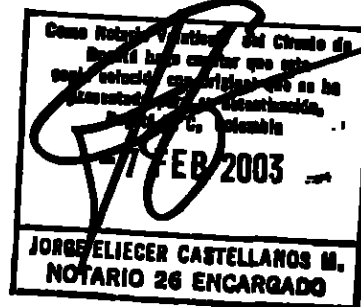
Susan Bysiewicz

Secretario de Estado

LA ANTERIOR ES UNA TRADUCCIÓN FIEL Y COMPLETA DE LA CUAL SE DEJA COPIA EN LOS ARCHIVOS DE LA CALLE 84 NO. 18-38 (OF. 201) PARA SU CONFRONTACIÓN. TEL. 218 1007 - 623 3301

MARIA MERCEDES URICOECHEA T.
C.C. 41.319.274 BOGOTA
TRADUCTORA/INTÉRPRETE OFICIAL.
RES. 10607 DEL 31 DE DERE/81, MINJUSTICIA

FIN DE LA TRADUCCION OFICIAL NO. 8863



MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

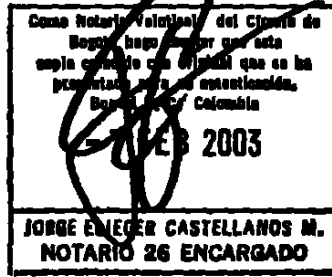
528998

Verónica Uribe
CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPLEA
LAS FUNCIONES INDICADAS

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2002 NOV 21 P 1:52

2003
FTE DE LEGALIZACIONES
SECRETARÍA DE GOBIERNO



REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL TRAMITE

	USUARIO	RADICADOR
PATENTE DE INVENCION	()	()
MODELO DE UTILIDAD	()	()
- Indicación de que se solicita la concesión de una patente.	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.	()	()
- Descripción de la invención.	()	()
- Dibujos de ser estos pertinentes.	()	()
- Comprobante de Pago de las tasas establecidas.	()	()

COMPLETA () INCOMPLETA ()

DISEÑO INDUSTRIAL ()

- Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud.	()	()
- Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del Material que incorpora el diseño.	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()

COMPLETA () INCOMPLETA ()

ESQUEMA DE TRAZADO ()

- Indicación de que solicita el registro de un Esquema de trazado.	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta La solicitud.	()	()
- Representación gráfica del esquema de trazado	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas.	()	()

COMPLETA () INCOMPLETA ()

Firma Responsable:

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Fecha: Radicación: 03010450 00000000 Folios: 30
Fecha (NM): 2003-02-10 15:29:30

Trámite: 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTA
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES



2020
Bogotá, D.C.,

Doctor:
GERMAN CASTILLO GRAU
Apoderado.
CROMPTON CORPORATION

Oficio N° **05564**

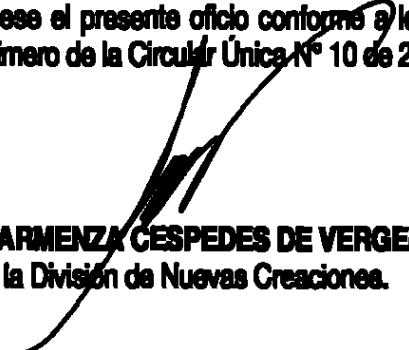
ASUNTO:	Radicación N°	03-10458
	Solicitud Internacional	PCT/US2001/24741
	Fecha inicio fase nacional	10/03/2003
	Trámite	011
	Evento	379
	Actuación	330
	Folios	001

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

- ☐ El solicitante debe aclarar si la solicitud corresponde al capítulo I o II del PCT por que la indicación en el petitorio no es concordante con los documentos del expediente, en caso necesario adjuntar los documentos respectivos.
- ☐ La solicitud no contiene la traducción de los anexos del reporte de examen preliminar Internacional (Art. 36.2.b) del tratado PCT).
- ☐ La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 28-k) Decisión 486).

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única N° 10 de 2001.


ALIX CARMENZA GESPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones.

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha, 18 JUL 2003.