

DELEGATURA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL
División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No. _____

54. TÍTULO _____ PROCESO PARA LA PRODUCCION DE COMPUESTOS DE ACIDO
QUETOMALONICO O SUS HIDRATOS

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL _____

71. SOLICITANTE _____ IHARA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD

DOMICILIO _____ TOKYO, JAPON

74. APODERADO _____ LUZ CLEMENCIA DE PAEZ .
C.C. 35.4.56.344 de Usaquén

22. BOGOTÁ, D. C., _____



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

**No. 12-004605- -00000-0000**

Fecha: 2012-01-13 11:56:05 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 66

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

SOLICITUD DE:**1**☒ Patente de Invención.☐ Patente de Modelo de Utilidad.☒ Capítulo I.☐ Capítulo II.**2****SOLICITANTE**
(71)Nombre: **IHARA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD**

Sociedad constituida y existente bajo las leyes de Japón.

Dirección: 4-26 Ikenohata 1-chome,
Taito-ku,
Tokyo 110-0008,
JapónDomicilio: Tokyo,
Japón**IDENTIFICACIÓN**

C.C.

☐

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número

3**REPRESENTANTE**
O APODERADONombre: **LUZ CLEMENCIA DE PAEZ**

Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35

Teléfono: 347 36 11

Fax: 211 86 50

E-mail: clientes@cavelier.com

Domicilio: Bogotá, Colombia.

IDENTIFICACIÓN

C.C.

☒

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número 35.456.344T.P 23.555**4****INVENTOR (ES)**
(72)1. **Shinki TANI**c/o Research Institute,
Ihara Chemical Industry Co., Ltd.,
2256, Nakanogo, Fuji-shi,
Shizuoka 421-3306,
Japón**5****PCT (86)**Solicitud Internacional No. PCT/JP2010/004225Fecha: 25 de junio de 2010Publicación Internacional No. WO 2010/150548 A1Fecha: 29 de diciembre de 2010**6****Título (54)****PROCESO PARA LA PRODUCCION DE COMPUESTOS DE ACIDO**
QUETOMALONICO O SUS HIDRATOS**7****Clasificación Internacional (51)** C07C 067/313**8****Prioridad**

(33) País de Origen

(32) Fecha

(31) Número de Solicitud

SI ☒ NO ☐JP26 de junio de 20092009-152062**9**Comprobante de pago No.: 12-000331Fecha: 02 de enero de 2012Comprobante de pago No.: 12-000082Fecha: 02 de enero de 2012Comprobante de pago No.: 12-000083Fecha: 02 de enero de 2012

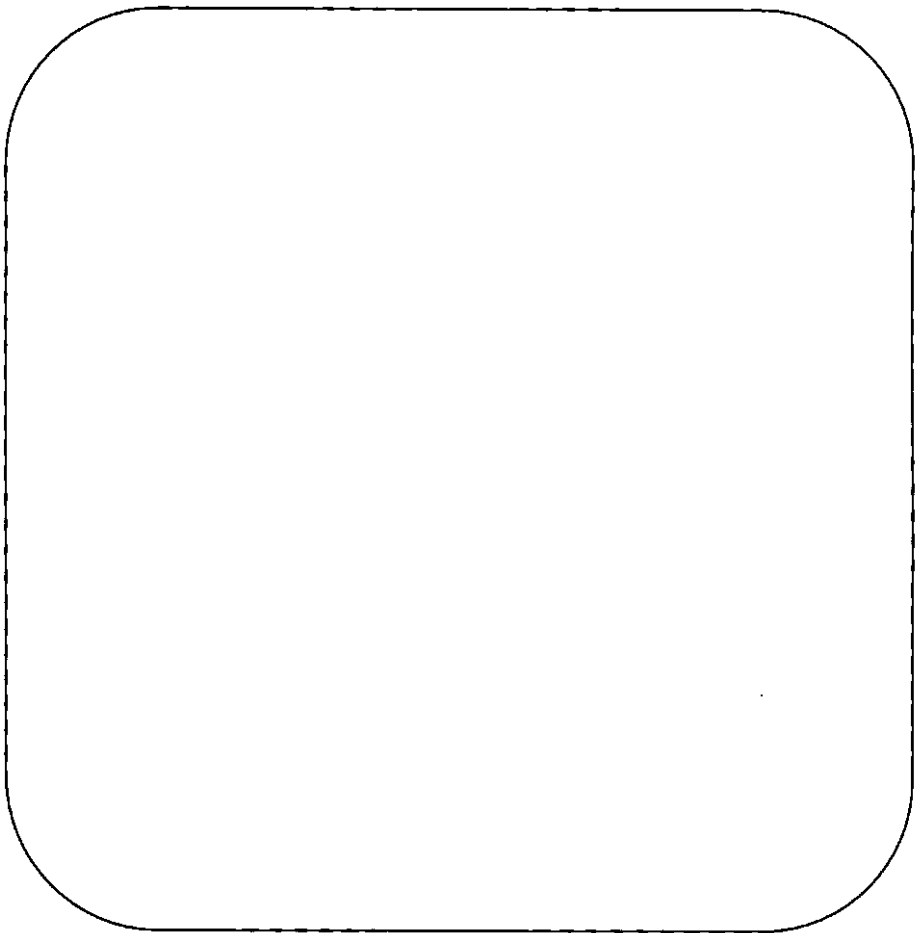
10

Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 590.000.00.
- ☒ Comprobante de pago por 2 reivindicaciones adicionales después de la décima reivindicación por \$60.000.00.
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poder, si fuere el caso de **IHARA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.**
- ☒ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☐ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Copia de la carátula de la Publicación Internacional WO 2010/150548 A1.
- ☒ 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 del material biológico.
- ☐ Arte final 12x12
- ☐ 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: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

11

FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE:

LUZ CLEMENCIA DE PAEZ

FIRMA :

Luiz Clemencia de Paez

C.C. 35.456.344 de Usaquén T.P. 23.555

SCT

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2010/150548 A1

Descripción:

Páginas 35 en español

Reivindicaciones: Número (s) 12

Figuras: Número (s)

2. ☒ Forma **PCT/ISA/210**. Informe de Búsqueda Internacional.

3. ☒ Extracto de publicación.

**NO SE REALIZARON MODIFICACIONES EN LA FASE
INTERNACIONAL**

Representación y Poder con autenticación notarial y Apostille para patentes, modelos de utilidad, diseños industriales, marcas de fábrica, nombres comerciales, enseñas, nombres de dominio, lemas comerciales, licencias.

Representation and Power-of-Attorney with notarial authentication and Apostille for patents, utility models, industrial designs, trademarks, commercial names, trade emblems, domain names, slogans, licenses.

REPRESENTACION Y PODER

REPRESENTATION AND POWER- OF- ATTORNEY

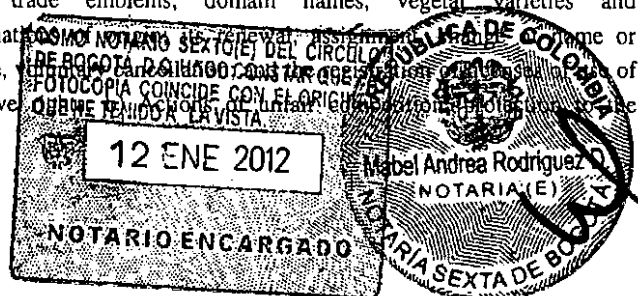
Yo (nosotros), abajo firmado (s)/I (we), the undersigned
Ihara Chemical Industry Co., Ltd.
domiciliado (s) en/of 4-26, Ikenohata 1-chome,
Taito-ku, Tokyo 110-0008 Japan

el presente nombramos a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 y DANIEL PEÑA, tpa. 65620, domiciliados en la Carrera 4ª N° 72 35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el párrafo 1o del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como mis (nuestros) representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando faltare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplentes, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

Además, confiero (conferimos) poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo (amos) a los dichos apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso administrativo y judicial, así como los tribunales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad, y diseños industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales, enseñas, nombres de dominio, variedades vegetales y denominaciones de origen; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos;

in due compliance with the terms of paragraph 1st. of article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint EMILIO FERRERO, tpa. 31929; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 and DANIEL PEÑA, tpa. 65620, domiciled at Carrera 4* N° 72 35, Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the first or second alternates in their turn, or both of them, second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad; and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal representative, or of the first or second alternate in their turn ceases, the representation can be taken again in their sequence, by the principal, the first or second alternate depending on case, and the mere fact or its exercise will suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall end at such time.

In addition, we grant a Power of Attorney in favor of the above named attorneys at law so that they may obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, specially those administrative, administrative contentious and judicial, as well as before Arbitration Court, in all matters concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models and industrial designs; the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade emblems, domain names, vegetal varieties and denominations of origin, appellations of origin, geographical indications or domicile, and appellations of origin of agricultural products, of the above, b) Defense of my (our) industrial property and against the unfair competition.



COMO NOTARIO SEGURO DE QUE
DE BOGOTÁ, D.C. HAY COPIA QUE LA
FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE ME TENGO A LA VISTA.

12 ENE 2012

NOTARIO ENCARGADO





b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la protección de secretos industriales, y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso administrativos relacionados con estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de agentes oficiosos.

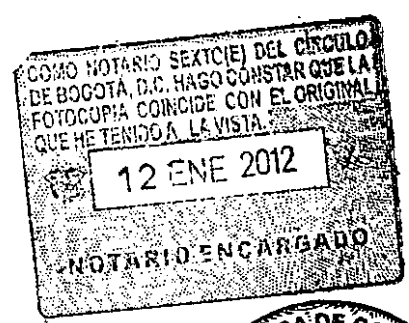
consumer, oppositions or observations, administrative or Court cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, the action for writ mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal, and administrative suits relating to those rights; actions and suits instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done by representatives without a power of attorney.

Dado y firmado hoy/Given and signed this 8th day of June, 2007
en/in Tokyo, Japan
por/by Nobuhiko Mochizuki, President

Signature

Firma

Nobuhiko Mochizuki



RECEIVED
12/12/11

COMO NOTARIO SEXTO(E) DEL CIRCULO
DE BOGOTA, D.C. HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA.

12 ENE 2012

NOT. RID ENCARGADO





CERTIFICACION NOTARIAL (SOCIEDAD)

El infrascrito Notario Certifica: Que la firma que antecede de _____
es auténtica; que el signatario desempeña actualmente el cargo de _____
de la compañía _____
sociedad que actualmente existe y está organizada de acuerdo a las leyes de _____
que la dirección de dicha compañía es _____
y que el signatario tiene facultad para otorgar este documento.
Todos los hechos anteriores le constan por haber examinado los documentos respectivos y de todo ello da fe.
Dado y firmado en _____
El _____

NOTARIAL CERTIFICATION (COMPANY)

The undersigned Notary certifies: That the preceding signature of _____
is authentic, that the signatory currently acts in the position of _____
of the company _____
a company currently existing and organized under the laws of _____
that the address is _____
and that the signatory has the power to grant this document.
The Notary Public is aware and attests to the above facts upon examination of the corresponding documents.
Given and signed in _____
On _____

El Notario Público - The Notary Public
(Firma-sello) (Signature-seal)

APOSTILLE
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country:
This public document
2. has been signed by
3. acting in the capacity of
4. bears the seal/stamp of

Certified

5. at 6. the
7. by
8. No.
9. Seal/stamp 10. Signature

COMO NOTARIO SEXTO(E) DEL CIRCULO DE BOGOTA, D.C. HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA.
12 ENE 2012
NOTARIO ENCARGADO



RECEIVED
JAN 12 2012

COMO NOTARIO SEXTO(E) DEL CIRCULO
DE BOGOTA, D.C. HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA

12 ENE 2012

NOTARIO ENCL. RGA



NOTARY CERTIFICATE

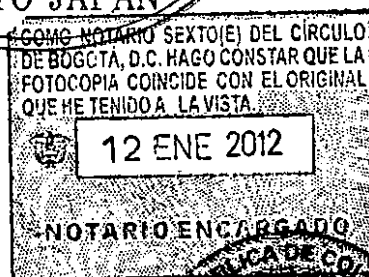
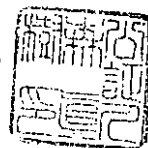
I, the undersigned, Notary do hereby certify that Yorihiro Sekiguchi, an agent of Mr. Nobuhiko Mochizuki, President of Ihara Chemical Industry Co., Ltd. being legally constituted and existing in accordance with the Laws of Japan and located at 4-26, Ikenohata 1-chome, Taito-ku, Tokyo 110-0008 Japan who has been authorized to sign the attached document, has stated in my very presence that said Mr. Nobuhiko Mochizuki acknowledged himself to have signed to the attached document and that his signature is true and genuine.

Dated:

JUN. 18. 2007

Maki Mori

Maki Mori



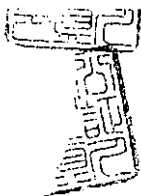
RECEIVED
FEB 1 1991

COMO NOTARIO SEXTO DEL CANTON
DE BOGOTA, D.C. HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA

12 ENE 2012

NOTARIO ENCARGADO





イハラケミカル工業株式会社の代表取締役である望月信彦 (Nobuhiko Mochizuki) の代理人関口順弘は、本職に対し、上記望月信彦が添付の書面の署名を自認している旨陳述した。

よって、これを認証する。

平成19年 6 月 18 日、本公証人役場において

東京都千代田区鍛冶町1丁目9番4号
東京法務局所属

公 証 人
Notary

森 真 樹
Maki Mori



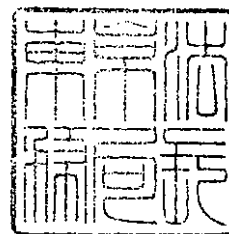
証 明

上記署名は、東京法務局所属公証人の署名に相違ないものであり、かつ、その押印は、真実のものであることを証明する。

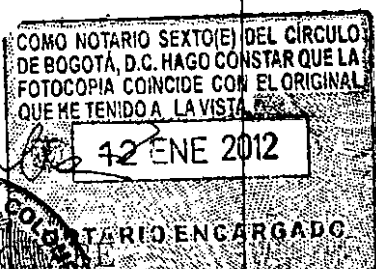
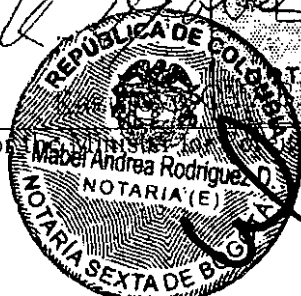
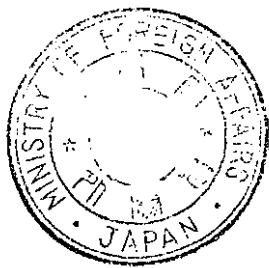
平成19年 6 月 18 日

東京法務局長

戸田信久



APOSTILLE (Convention de La Haye du 5 octobre 1961)	
1. Country: JAPAN	
This public document	
2. has been signed by	Maki Mori
3. acting in the capacity of	Notary of the Tokyo Legal Affairs Bureau
4. bears the seal/stamp of	Maki Mori, Notary
Certified	
5. at Tokyo	6. JUN. 18. 2007
7. by the Ministry of Foreign Affairs	
8. 07- N9 004542	
9. Seal/stamp:	10. Signature



TRADUCCIÓN OFICIAL 169/2007 DE UN DOCUMENTO ESCRITO EN INGLÉS Y EN ESPAÑOL DE ACUERDO CON EL CUAL IHARA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD, , EMPRESA DOMICILIADA EN 4-26, IKENOHATA 1-CHOME, TAITO-KU, TOKIO 110-0008, JAPÓN, OTORGA PODER A EMILIO FERRERO, TPA 31929; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, TPA 23555 Y A DANIEL PEÑA, TPA 65620. EXPEDIDO Y FIRMADO HOY 8 DE JUNIO DE 2007 EN TOKIO, JAPÓN, POR NOBUHIKO MOCIZUKI PRESIDENTE. FIRMADO: NOHAHIKO MOCHIZUKI.

CERTIFICACIÓN NOTARIAL

Yo, el abajo firmante notario certifico por la presente que Yorihiro Sekiguchi, agente de Nobuhiko Mochizuri, presidente de Ihara Chemical Industry Co. Ltd, que está constituida legalmente y que existe de conformidad con las leyes de Japón y está situada en 4-26, Ikenoata 1-come Taito-ku, Tokio, 110-0008 Japón quien ha sido autorizado para firmar el documento adjunto, ha declarado en mi presencia que el señor Nobuhiko Mochizuki reconoció haber firmado el documento adjunto y que su firma es verídica y genuina.

Fechado: 18 de junio de 2007.

Firmado: MAKI MORI.

Sello: OFICINA DE ASUNTOS JURÍDICOS DE TOKIO

NOTARIO. 1-9-4 KAJICO CHIYODA-KU, TOKIO, JAPÓN

APOSTILLA

(CONVENCIÓN DE LA HAYA DEL 5 DE OCTUBRE DE 1961)

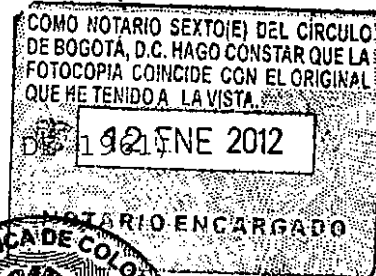
1. PAIS: JAPÓN

Este documento público

2. ha sido firmado por MAKI MORI

3. quien actúa en su calidad de NOTARIO DE OFICINA DE ASUNTOS JURÍDICOS DE TOKIO

4. y lleva el sello/estampilla de MAKI MORI, NOTARIO



CERTIFICADO

5. en Tokio 6. el 18 de junio de 2007
7. por el Ministerio de Relaciones Exteriores
8. 07-No. 004542
9. Sello: MINISTERIO DE ASUNTOS EXTERIORES JAPÓN
10. Firma: KAZUTOYO OYABE, a nombre del Ministerio de Relaciones Exteriores.

COLO- 15974-841-001-0

WPCL002G ID 9054

Bogotá, 30 de julio de 2007.

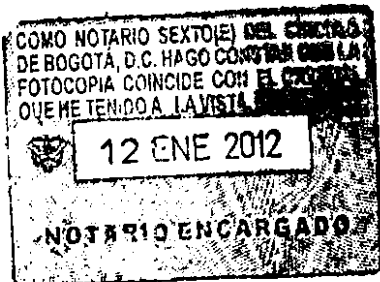
Eduardo Calado

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES
2007 AGO -1 P 1:44
BGM
DEPT DE LEGALIZACIONES
BOGOTA D.C.

3

NO SE ACOGE
RESPONSABILIDAD
NEL TEXTO
879581
Eduardo Calado
Cuya firma aparece en
DOCUMENTO DESEMPEÑO
LAS FUNCIONES INDICADAS





Libro de registro 2007 No.176

CERTIFICADO

Yorihiro Sekiguchi, delegado de Nobuhiko Mochizuki, Gerente representante de Ihara Chemical Industry Co Ltd, manifesto ante el suscrito que dicho señor reconoce la firma que aparece en el documento adjunto como suya. Por lo tanto certifico que esta firma es autentica.

Junio 18, 2007, en el despacho notarial
1-9-4, Kaji-Cho, Chiyoda-Ku, Tokio.

Notario Maki Mori (firma y sello oficial)

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES
2007 AGO -1 P 1:40
DELEGACIONES
BOGOTA D.C.

CERTIFICACION

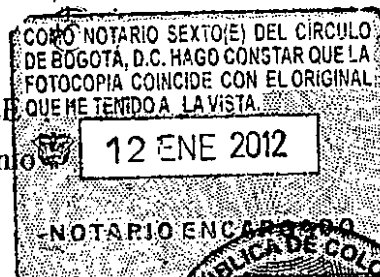
Certifico que la firma en la presente certificación es del notario adscrito al Departamento de Asuntos juridicos de Tokio, y su sello estampado en ella tambien es legitimo.

Junio 18, 2007

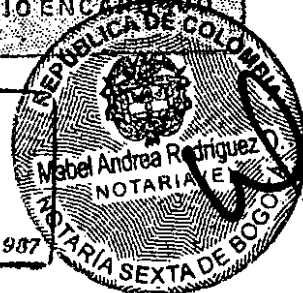
Director del Departamento de Asuntos Juridicos de Tokio
Nobuhisa Toda -sello oficial-

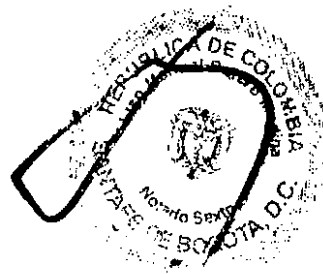
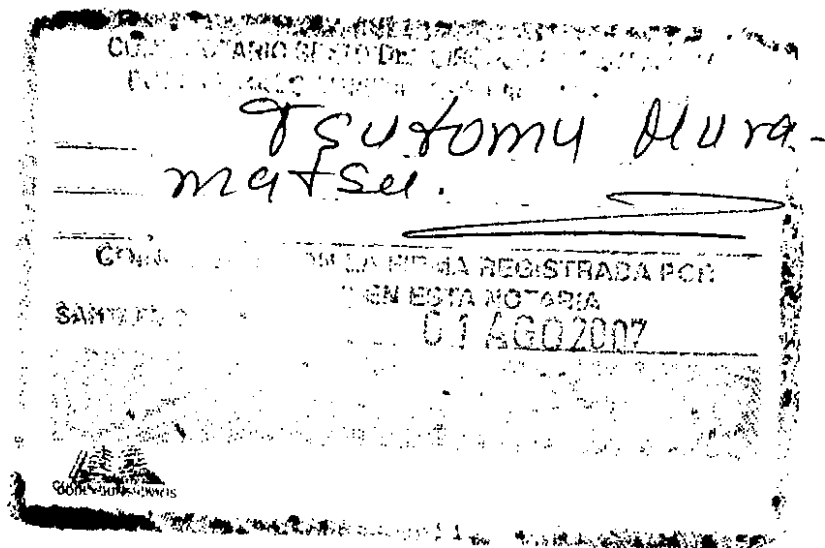
RESPONSABILIDAD
DEL TEXTO
79582
Tsu Yomu Murakami
UNA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPLEA
LAS FUNCIONES INDICADAS

La presente traduccion oficial se ha efectuado bajo amparo de APOSTILLA No. 004542 del Ministerio de Asuntos Extranjeros del Japon con fecha Junio 18, 2007, y esta firmado por Kazutoyo Oyabe.



Traductor Oficial
Japonés - Español
Tsutomu Muramatsu
Resolución No. 909/Mayo 6 1987





CAVELIER

ABOGADOS

EDIFICIO SISKI

CARRERA 4 No. 72 - 35
BOGOTA 8, COLOMBIAWEB SITE: www.cavelier.com
E-MAIL: cavelier@cavelier.comTELEFONO: (57) (1) 347-3611
TELEFAX: (57) (1) 217-9211 (57) (1) 310-4995

Señores

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

E. S. D.

Poderdante : IHARA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.

Poder conferido el : 08/06/2007

Yo, EMILIO FERRERO, obrando como apoderado principal del poderdante arriba mencionado, mediante el presente escrito sustituyo el poder a mi otorgado a la doctora LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, identificada con cédula de ciudadanía No. 35.456.344 y Tarjeta Profesional N°23.555, con todas las facultades que me fueron conferidas.

Hago la anterior sustitución conforme al artículo 66 del Código de Procedimiento Civil.



EMILIO FERRERO

T.P.Á. N° 31.929

C.C. N° 438.019 de Usaquén

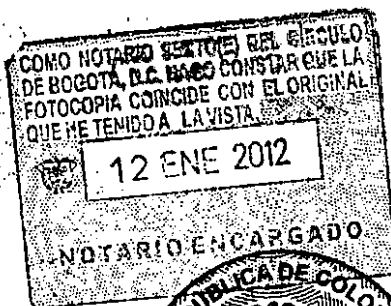
Acepto:



LUZ CLEMENCIA DE PAEZ

T.P.A. N° 23.555

C.C. No. 35.456.344 de Usaquén



RECONOCIMIENTO Y PRESENTACION PERSONAL
Bogotá, D.C.

Bogota, D.C.

Ante mí AMPARO QUINTERO ARTURO, - NOV. 2009
NOTARIA SEXTA DEL CÍRCULO

NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE
BOGOTA D.C.

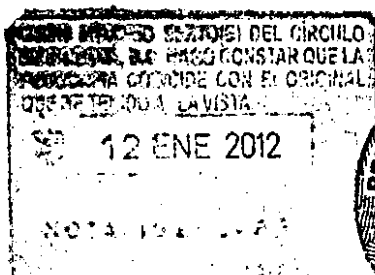
BOGOTA, D.C.

Compensación (crón)

Quien(es) exhibe(en) la(s) C.C.

Y declaró(aron) que la(s) firma(s) que a: :nce(n) en el presente documento es(son) la(s) suya(s) y que el contenido del mismo es cierto.
En constancia se firma esta diligencia.

Quindi Franco
La Clemencia Sobres



CAVELIER

ABOGADOS

EDIFICIO SISKI

CARRERA 4a N° 72-35

BOGOTA, 8 - COLOMBIA

374

14

CESION

Yo, (nosotros) abajo firmado (s)

domiciliado(s) en

declaro(amos) bajo juramento ser único(s) y verdadero(s) inventor(es)

declaro(amos) así mismo que cedo(emos) y transfiero(erimos), sin limitación, a favor de la sociedad

constituida y existente de conformidad con las leyes de

domiciliada en

todos los derechos inherentes a dicha invención y que la citada Compañía queda facultada para solicitar en su nombre la patente de invención correspondiente en la República de Colombia.

ASSIGNMENT

I (we), the undersigned

Shinki TANI

Of

C/O Research Institute, Ihara Chemical Industry Co., Ltd., 2256, Nakanogo, Fuji-shi, Shizuoka 421-3306 Japan

state(s) under oath to be sole and true inventor(s) of the invention:

PROCESS FOR PRODUCTION OF KETOMALONIC ACID COMPOUNDS OR HYDRATES THEREOF

state as well, that assign, without reservations or limitations in favor of

IHARA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.

a corporation constituted and existing in conformity with the laws of Japan

domiciled in

4-26, Ikenohata 1-chome, taito-ku, Tokyo 110-0008, Japan

all rights inherent to said invention and that the above mentioned company hereby is enabled to apply, in its name, for the corresponding patent invention, in the Republic of Colombia

Dado y firmado hoy/Given and signed this

en/in Tokyo, Japan

por/by Shinki TANI

Firma/Signature

Shinki Tani

CERTIFICACIÓN NOTARIAL (INDIVIDUO)

A los días del mes de

de 200 Ante mí, Notario Público de

compareció(eron) personalmente

NOTARIAL CERTIFICATION (INDIVIDUAL)

On this 17th day of August,

2007/11 before me, a Notary Public of

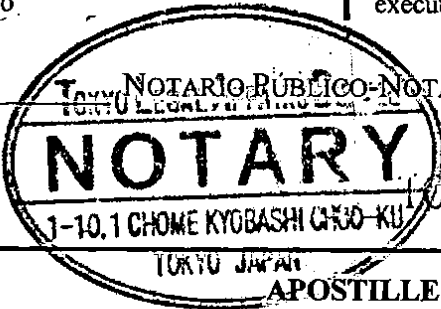
Takeo NAKANISHI

personally appeared

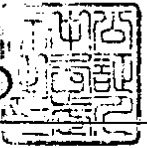
Shinki TANI

quien(es) doy fe de conocer y me consta que es(son) la(s) persona(s) firmante(s) del documento que precede, y quien(es) tiene(n) capacidad legal para otorgarlo.

To me known, and known to me to be the person(s) who executed that foregoing document, and who has(have) legal capacity to execute it.



Takeo Nakanishi



Takeo NAKANISHI
TOKYO LEGAL AFFAIRS BUREAU
1-10, 1 CHOME KYOBASHI CHUO-KU, TOKYO, JAPAN

APOSTILLE
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country:
This public document

2. has been signed by
3. acting in the capacity of
4. bears the seal/stamp of

Certified

5. at 6. the
7. by
8. No.
9. Seal/stamp 10. Signature

.....

Registered No. '11-1312

NOTARIAL CERTIFICATE

THIS IS TO CERTIFY:

That **Mr. Shinki Tani** has appeared before me, and affixed his signature to the preceding instrument (ASSIGNMENT) .

Dated this 17th day of August, 2011.

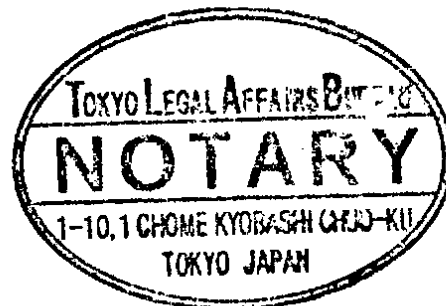


Takeo Nakanishi

TAKEO NAKANISHI

NOTARY

TOKYO LEGAL AFFAIRS BUREAU





嘱託人・谷真樹 (Mr. Shinki Tani) は、本公証人の面前において、添付書面「譲渡証」(ASSIGNMENT) に署名した。

よって、これを認証する。

平成23年 8 月 17 日、本公証人役場において

東京都中央区京橋一丁目1番10号
東京法務局所属

公 証 人
Notary

中西武久
Takeo NAKANISHI



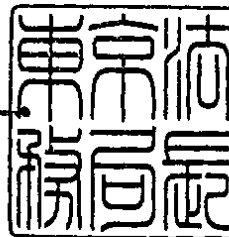
証 明

上記署名は、東京法務局所属公証人の署名に相違ないものであり、かつ、その押印は、真実のものであることを証明する。

平成23年 8 月 17 日

東京法務局長

相澤 恵



APOSTILLE
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: JAPAN
This public document
2. has been signed by **Takeo NAKANISHI**
3. acting in the capacity of Notary of the Tokyo Legal Affairs Bureau
4. bears the seal/stamp of **Takeo NAKANISHI**, Notary

Certified

5. at Tokyo
6. AUG. 17. 2011
7. by the Ministry of Foreign Affairs
8. 11-No 013500
9. Seal/stamp:
10. Signature



K. Oyabe

Kazutoyo OYABE
For the Minister for Foreign Affairs

Aparece Documento de Cesión de Shinki TANI de C/O Research Institute, Ihara Chemical Industry Co., Ltd., 2256, Nakanogo, Fuji-shi, Shizuoka 421-3306 Japón, respectivamente de la invención PROCESO PARA LA PRODUCCIÓN DE COMPUESTOS DE ÁCIDO CETOMALÓNICO O HIDRATOS DE LOS MISMOS, de TAISHO IHARA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD. Japón con domicilio en 4-26, Ikenohata 1- chome, taito-ku, Tokio 110-0008, Japón; Dado y firmado en Tokio, Japón por Shinki TANI (Aparece firma)
Aparece Certificado Notarial de Sociedad del 12 de agosto, 2011 de Takeo NAKANISHI, Shinki TANI Aparece firma)

Takeo NAKANISHI:
OFICINA DE ASUNTOS LEGALES DE TOKIO
1-10 KIOMBASHI 1 CHOME CHUO-KU TOKIO JAPÓN

(Aparece sello:
OFICINA DE ASUNTOS LEGALES DE TOKIO
NOTARIO
1-10 1 CHOME KIOMBASHI CHUO-KU
TOKIO JAPÓN)

APOSTILLA
(Convención de La Haya de Octubre 5 de 1961)

1. País:.....

Este documento público

2. ha sido firmado por.....

3. actuando en calidad de.....

4. lleva el sello/timbre de.....

CERTIFICA

5. en..... 6. el.....

7. por.....

8. No.....

9. Sello/timbre..... 10. Firma.....

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES
JAPÓN
11 SET - 9 11: 42
J.F. DE LEGALIZACIONES
BOGOTA D.C.

OFICINA DE ASUNTOS LEGALES DE TOKIO
TAKEO NAKANISHI, Notario
Registro No. 11-1312

OFICINA NOTARIAL DE KYOBASHI

CERTIFICADO NOTARIAL
EL PRESENTE ES PARA CERTIFICAR
Que el Sr. Shinki Tani, ha comparecido ante mí y ha colocado su firma en el instrumento precendet (**CESIÓN**).
Fechado el 17 de agosto de 2011

(Aparece sello:
OFICINA DE ASUNTOS LEGALES DE TOKIO
NOTARIO
1-10 1 CHOME KIOMBASHI CHUO-KU
TOKIO JAPÓN)

Aparece firma
TAKEO NAKANISHI
NOTARIO

OFICINA DE ASUNTOS LEGALES DE TOKIO-

APOSTILLA
(Convención de La Haya de Octubre 5 de 1961)

1. País: JAPÓN

Este documento público

2. ha sido firmado por Takeo NAKANISHI

3. actuando en calidad de Notario de la Oficina de Asuntos Legales de Tokio

4. Lleva el sello/timbre de Takeo NAKANISHI , NOTARIO

Certifica

5. en Tokio 6. AGO. 17. 2011

7. por el Ministerio de Relaciones Exteriores

8. 11- No 013500

9. Sello/timbre:..... 10. Firma.....

(Aparece sello:
MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES JAPÓN)

(Aparece firma)
Kazutoyo OYABE
Por el Ministro de Relaciones Exteriores

Sergio Cloutier Platorre Mendoza
Traductor/Interprete Oficial
Resol. No. 2839 Minjusticia 1991

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(10) 国際公開番号

WO 2010/150548 A1

(43) 国際公開日

2010 年 12 月 29 日(29.12.2010)

PCT

- (51) 国際特許分類:
C07C 67/313 (2006.01) C07C 69/716 (2006.01)
C07C 67/31 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
C07C 69/675 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/004225
- (22) 国際出願日: 2010 年 6 月 25 日(25.06.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-152062 2009 年 6 月 26 日(26.06.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): イハラケミカル工業株式会社(IHARA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1100008 東京都台東区池之端 1 丁目 4 番 2 6 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 谷真樹 (TANI, Shinki) [JP/JP]; 〒4213306 静岡県富士市中之郷 2 2 5 6 イハラケミカル工業株式会社 研究所内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 佐伯憲生(SAEKI, Norio); 〒1030027 東京都中央区日本橋三丁目 1 5 番 8 号アミノ酸会館ビル 4 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF KETOMALONIC ACID COMPOUNDS OR HYDRATES THEREOF

(54) 発明の名称: ケトマロン酸化合物又はその抱水体の製造法

(57) Abstract: Disclosed is a process for the production of ketomalonic acid compounds or hydrates thereof by reacting a malonic acid compound with one or more chlorous acid compounds selected from among chlorous acid and chlorites and thus oxidizing the methylene group of the malonic acid compound. The process does not necessitate highly toxic reagents, lowly safe reagents, special reactants, special reaction equipment, expensive reagents, expensive catalysts, or transition metals such as noble metals, and permits the selection of mild reaction conditions and simple operation, thus enabling efficient and easy production of ketomalonic acid compounds such as ketomalonic diesters under simple and easy conditions suitable for commercialization.

(57) 要約: 本発明は、マロン酸化合物を、亜塩素酸又は亜塩素酸塩から選択される 1 種又は 2 種以上の亜塩素酸化合物とを反応させて、マロン酸化合物のメチレン基が酸化されたケトマロン酸化合物又はその抱水体の製造方法に関する。本発明の方法は、毒性が高い試薬や安全性が低い試薬を必要とせず、特殊な反応剤を必要とせず、特別な反応装置を必要とせず、高価な試薬を必要とせず、高価な触媒を必要とせず、又は貴金属のような遷移金属を必要とせず、穏やかな反応条件を選択することができ、操作性がよく、工業化に適した簡便な条件で、ケトマロン酸ジエステル等のケトマロン酸化合物を効率よく簡便に製造できる。

WO 2010/150548 A1

PROCESO PARA LA PRODUCCION DE COMPUESTOS DE ACIDO
QUETOMALONICO O SUS HIDRATOS

Campo de la Invención

5 La presente invención se refiere a un método para producir un compuesto de ácido quetomalónico tal como diéster de ácido quetomalónico o su hidrato mucho más eficiente que el del anterior, haciendo reaccionar un compuesto de ácido malónico tal como diéster de ácido malónico con un compuesto de ácido
10 cloroso.

Antecedentes de la Invención

 Un diéster de ácido quetomalónico o su hidrato es un compuesto útil como materia prima en la producción de un derivado de éster de ácido pirazin-2-on-3-carboxílico por la
15 reacción con diamina (ver, Documentos de Patente 1 a 4 y Documentos No Relacionado Con Patente 1 a 2). Esta reacción se utiliza en la producción de una medicina o un producto químico agrícola, y similares, particularmente como un método para producir un derivado de quinoxalinona de la diamina aromática.

20 Convencionalmente, como un método de síntesis del diéster de ácido quetomalónico del diéster de ácido malónico, se reportaron los métodos directos y métodos indirectos. Sin embargo, ningunos de ellos han sido industrializados debido a la toxicidad o dificultad en la manipulación de los reactivos, y
25 similares. Como un método de síntesis de diéster de ácido quetomalónico del diéster de ácido malónico, se conoce, por ejemplo, un proceso para producir el diéster de ácido quetomalónico oxidando el diéster de ácido malónico con un oxidante tal como dióxido de selenio (por ejemplo, ver el
30 Documento No Relacionado Con Patente 3 en donde el índice de rendimiento es del 32.3% del rendimiento teórico de acuerdo con

el dióxido del selenio usado), trióxido de dinitrógeno (por ejemplo, ver el Documento No Relacionado Con Patente 4 en donde el índice de rendimiento es de 74 a 76%) y trióxido de cromo (por ejemplo, ver Documento No Relacionado Con Patente 6 en donde el índice de rendimiento es de 70%). Sin embargo, estos métodos tienen problemas tal como toxicidad de reactivos, seguridad u operabilidad deficiente de reactivos, índice de rendimiento bajo, uso de un reactor especial, o uso de un metal transitorio.

Además, hay métodos conocidos para producir el diéster de ácido quetomalónico como sigue: un método para hacer reaccionar un compuesto en el cual la porción activa del metileno de diéster de ácido malónico se sustituye con bromo, con nitrato de plata (por ejemplo, ver el Documento No Relacionado Con Patente 7), un método para hacer reaccionar un compuesto sustituido por el grupo azo con dioxirano de dimetilo (por ejemplo, ver el Documento No Relacionado Con Patente 8), un método para hacer reaccionar un compuesto sustituido por el grupo metileno con ozono (por ejemplo, ver los Documentos No Relacionado Con Patente 5 y 9), un método para hacer reaccionar un compuesto sustituido por el grupo hidroxilo con un catalizador de metal noble (por ejemplo, ver el Documento de Patente 5) y similares. Sin embargo, estos métodos tienen desventajas para usar el ácido tartrónico que es mucho más costoso que el diéster de ácido malónico, como materia prima, o la necesidad de una modificación previa de la porción de metileno activa del diéster de ácido malónico, o tiene problemas económicos y operacionales. Además, estos procesos tienen problemas tal como el uso de reactivos costosos, uso de agentes de reacción especiales, uso de reactores especiales, uso de catalizadores costosos, o uso de metales transitorios.

LISTA DE CITAS

DOCUMENTOS DE PATENTE

Documento de Patente 1: Patente Norteamericana No. 6329389.

5 Documento de Patente 2: Patente Norteamericana No. 6348461.

Documento de Patente 3: Patente Norteamericana No. 4296114.

Documento de Patente 4: WO 2005/21547.

10 Documento de Patente 5: Solicitud de Patente Japonesa Pendiente (JP-A) No. 8-151346.

DOCUMENTOS NO RELACIONADOS CON PATENTE

Documento No Relacionado Con Patente 1: J. W. Clark-Lewis, y colaboradores, J. Chem. Soc., 1957, 430-439.

15 Documento No Relacionado Con Patente 2: Fumio Yoneda, y colaboradores, J. Chem. Soc. Perkin Transactions 1, 1987, 75-83.

Documento No Relacionado Con Patente 3: S. Astin y colaboradores, J. Chem. Soc., 1933, 391-394.

20 Documento No Relacionado Con Patente 4: A. W. Dox, Organic Syntheses, 4, 1925, 27-28.

Documento No Relacionado Con Patente 5: Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis, 3711 (2001).

Documento No Relacionado Con Patente 6: Liang Xian liu y colaboradores, Chinese Chemical Letters, 3, 1992, 585-588.

25 Documento No Relacionado Con Patente 7: Chem. Abstr. 123: 256144.

Documento No Relacionado Con Patente 8: Antonio Saba, Synthetic Communications, 24, 695-699 (1994).

30 Documento No Relacionado Con Patente 9: Lutz F., y colaboradores, Organic Syntheses, 71, 214-219 (1993).

Breve Descripción de la Invención

Problemas a Solucionarse por la Invención

El objeto de la presente invención es proporcionar un método nuevo para producir un compuesto de ácido quetomalónico tal como diéster de ácido quetomalónico, que resuelva las desventajas de las técnicas convencionales descritas anteriormente.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método para producir un compuesto de ácido quetomalónico tal como diéster de ácido quetomalónico, que no hace necesario un reactor especial o un agente de reacción, y es un método nuevo y simple que permite la industrialización bajo condiciones fáciles.

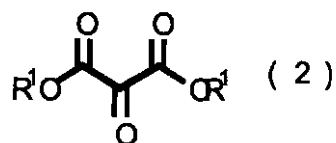
Medios para Solucionar los Problemas

Bajo las circunstancias anteriormente mencionadas, los presentes inventores realizaron investigaciones con seriedad con respecto a un método para producir un compuesto de ácido quetomalónico tal como diéster de ácido quetomalónico eficientemente, y como resultados, encontraron que la porción del metileno de un derivado de ácido malónico es oxidada selectivamente haciendo reaccionar específicamente un compuesto de ácido malónico tal como diéster de ácido malónico con un compuesto de ácido cloroso por medio del cual se produce el correspondiente cuerpo ceto, completando así la presente invención de acuerdo con estos resultados.

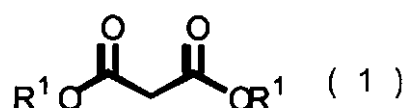
Específicamente, la presente invención se relaciona con un método para producir un compuesto de ácido quetomalónico o un hidrato del mismo haciendo reaccionar un compuesto de ácido malónico tal como diéster de ácido malónico con uno o dos o más de los compuestos de ácido cloroso seleccionados de un ácido cloroso o una sal de ácido cloroso para oxidar el grupo metileno activo del compuesto de ácido malónico para producir un compuesto de ácido quetomalónico correspondiente o un hidrato

del mismo.

Si el método de la presente invención es representado utilizando fórmulas químicas, la presente invención se relaciona con un método para producir un compuesto de ácido quetomalónico representado por la siguiente fórmula general (2):



(en donde R^1 puede ser igual o diferente entre sí y representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo el cual puede sustituirse, un grupo alquilo cíclico el cual puede sustituirse, con un grupo hidrocarburo aromático el cual puede sustituirse, o un grupo heterocíclico aromático el cual puede sustituirse, y los dos R^1 pueden unirse entre sí para formar una estructura cíclica como una molécula completa) o un hidrato del mismo, que es caracterizado por hacer reaccionar un compuesto de ácido malónico representado por la siguiente fórmula general (1):



(en donde R^1 es igual que según lo descrito anteriormente) o una mezcla del mismo (más adelante, puede describirse simplemente como el "compuesto de materia prima")

con uno o dos o más compuestos de ácido cloroso seleccionados de un ácido cloroso o una sal de ácido cloroso para oxidar el compuesto de ácido malónico.

Además, la presente invención se relaciona con el método de producción mencionado anteriormente en donde la reacción se conduce en presencia de un ácido, particularmente un compuesto de ácido carboxílico.

Efectos de la Invención

De acuerdo con el método de la presente invención, se proporciona un método para la producción industrial de un compuesto de ácido quetomalónico tal como diéster de ácido quetomalónico. De acuerdo con el método de la presente invención, un sitio de metileno activo de un compuesto de ácido malónico tal como diéster de ácido malónico se oxida, y en este momento, un compuesto de ácido malónico tal como diéster de ácido malónico representado por una fórmula general (1), que está fácilmente disponible, puede utilizarse como materia prima.

El método de la presente invención puede producir un compuesto de ácido quetomalónico tal como diéster de ácido quetomalónico sin requerir ninguno de los reactivos altamente tóxicos, ninguno de los reactivos poco seguros, ninguno de los reactivos especiales, ninguno de los reactores especiales, ninguno de los reactivos costosos, ninguno de los catalizadores costosos, o ninguno de los metales de transición tal como metales nobles. Un compuesto de ácido malónico tal como diéster de ácido malónico como materia prima en el método de la presente invención, es un compuesto que es ampliamente utilizado en la síntesis orgánica, y seguro y fácilmente disponible. También, la sal de ácido cloroso usada como oxidante es una sustancia usada como un agente blanqueador para pulpa, fibra, o alimento, y como un desinfectante de agua de grifo, y es un compuesto que es altamente seguro.

Además, el método de la presente invención puede producir un compuesto de ácido quetomalónico tal como diéster de ácido quetomalónico, y no necesita modificación previa de la porción de metileno activa del diéster de ácido malónico, no permite la reacción directa de un derivado de ácido malónico, y no tiene ningún problema económico y operacional.

El método de la presente invención puede producir un

compuesto de ácido quetomalónico tal como diéster de ácido quetomalónico en alto índice de rendimiento con alta selectividad.

Además, el método de la presente invención puede producir un compuesto de ácido quetomalónico tal como diéster de ácido quetomalónico permitiendo la selección de condiciones reactivas suaves en buena operabilidad bajo condiciones simples adecuadas para la industrialización.

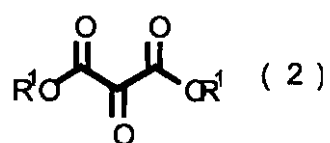
Además, el método de la presente invención no da ninguno de los residuos dañinos derivados de catalizadores o metales transitorios, y así permite el tratamiento fácil para los productos residuales, y es amigable con el medio ambiente, y tiene alto valor de uso industrial.

Descripción Detallada de la Invención

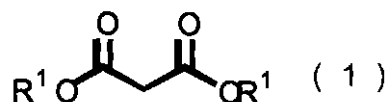
A continuación, se describirá la presente invención.

Si la presente invención se describe más específicamente, las presentes invenciones son como se describe más adelante en [1] a [28].

[1] El método para producir un compuesto de ácido quetomalónico representado por la siguiente fórmula general (2):



(en donde R^1 puede ser igual o diferente entre sí y representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que puede sustituirse, un grupo alquilo cíclico que puede sustituirse, un grupo hidrocarburo aromático que puede tener un sustituyente, o un grupo heterocíclico aromático que puede tener un sustituyente, y dos R^1 pueden unirse entre sí para formar una estructura cíclica como una molécula completa) o un hidrato del mismo, haciendo reaccionar un compuesto de ácido malónico representado por la siguiente fórmula general (1):



(en donde R^1 es el mismo como se describe anteriormente) o una mezcla del mismo (más adelante, puede describirse simplemente como el "compuesto de materia prima"), con uno o dos o más compuestos de ácido cloroso seleccionados de un ácido cloroso o una sal de ácido cloroso, para oxidar el grupo metileno del compuesto de ácido malónico mencionado anteriormente.

[2] El método para producir un compuesto de ácido quetomalónico o un hidrato del mismo de acuerdo con [1] mencionado anteriormente en, en donde la reacción del compuesto de ácido malónico y el compuesto de ácido cloroso se conduce en presencia de un ácido.

[3] El método para producir un compuesto de ácido quetomalónico o un hidrato del mismo de acuerdo con [2] mencionado anteriormente, en donde el ácido es un compuesto de ácido carboxílico.

[4] El método para producir un compuesto de ácido quetomalónico o un hidrato del mismo de acuerdo con [3] mencionado anteriormente, en donde el compuesto de ácido carboxílico es uno o dos o más compuestos de ácido carboxílico seleccionados del grupo que consiste de un ácido carboxílico, una sal de ácido carboxílico, y un anhídrido del ácido carboxílico.

[5] El método para producir un compuesto de ácido quetomalónico o un hidrato del mismo de acuerdo con [3] ó [4] mencionado anteriormente, en donde el compuesto de ácido carboxílico es un ácido carboxílico o un anhídrido del ácido carboxílico.

[6] El método para producir un compuesto de ácido quetomalónico o un hidrato del mismo de acuerdo con cualquiera

de [3] a [5] mencionados anteriormente, en donde el compuesto de ácido carboxílico es un ácido acético o un ácido acético anhidro.

5 [7] El método para producir un compuesto de ácido quetomalónico o un hidrato del mismo de acuerdo con [6] mencionado anteriormente, en donde el compuesto de ácido carboxílico es un ácido acético.

10 [8] El método para producir un compuesto de ácido quetomalónico o un hidrato del mismo de acuerdo con [3] ó [4] mencionado anteriormente, en donde el compuesto de ácido carboxílico es una combinación de un ácido carboxílico con una sal de ácido carboxílico.

15 [9] El método para producir un compuesto de ácido quetomalónico o un hidrato del mismo de acuerdo con [8] mencionado anteriormente, en donde la sal de ácido carboxílico es una sal alcalina-metálica del ácido carboxílico o una sal de metal de tierra alcalina del ácido carboxílico.

20 [10] El método para producir un compuesto de ácido quetomalónico o un hidrato del mismo de acuerdo con [8] ó [9] mencionado anteriormente, en donde la sal de ácido carboxílico es una sal alcalina-metálica del ácido carboxílico.

25 [11] El método para producir un compuesto de ácido quetomalónico o un hidrato del mismo de acuerdo con cualquiera de [8] a [10] mencionados anteriormente, en donde el compuesto de ácido carboxílico es un ácido acético y un acetato de sodio.

30 [12] El método para producir un compuesto de ácido quetomalónico o un hidrato del mismo de acuerdo con cualquiera de [1] a [11] mencionados anteriormente, en donde la reacción del compuesto de ácido malónico con el compuesto de ácido cloroso se conduce en presencia de un solvente.

[13] El método para producir un compuesto de ácido

quetomalónico o un hidrato del mismo de acuerdo con [12] mencionado anteriormente, en donde el solvente es un solvente polar.

[14] El método para producir un compuesto de ácido
5 quetomalónico o un hidrato del mismo de acuerdo con [12] ó [13] mencionados anteriormente, en donde el solvente es agua, ácido carboxílico, nitrilos, cetonas, alcoholes, ésteres, anhídrido, amidas, sulfóxidos, o sulfonas.

[15] El método para producir un compuesto de ácido
10 quetomalónico o un hidrato del mismo de acuerdo con cualquiera de [12] a [14] mencionados anteriormente, en donde el solvente es agua, un ácido carboxílico, nitrilos, alcoholes, ésteres, un anhídrido ácido, o amidas.

[16] El método para producir un compuesto de ácido
15 quetomalónico o un hidrato del mismo de acuerdo con cualquiera de [12] a [15] mencionados anteriormente, en donde el solvente es agua, un ácido acético, acetonitrilo, acetona, cetona de isobutilmetilo, metanol o acetato de etilo.

[17] El método para producir un compuesto de ácido
20 quetomalónico o un hidrato del mismo de acuerdo con cualquiera de [12] a [16] mencionados anteriormente, en donde el solvente es agua, un ácido acético, acetonitrilo, metanol o acetato de etilo.

[18] El método para producir un compuesto de ácido
25 quetomalónico o un hidrato del mismo de acuerdo con cualquiera de [12] a [17] mencionados anteriormente, en donde el solvente es agua o un ácido acético.

[19] El método para producir un compuesto de ácido
30 quetomalónico o un hidrato del mismo de acuerdo con cualquiera de [12] a [18] mencionados anteriormente, en donde el solvente es agua.

[20] El método para producir un compuesto de ácido

quetomalónico o un hidrato del mismo de acuerdo con cualquiera de [12] a [19] mencionados anteriormente, en donde la reacción del compuesto de ácido malónico con el compuesto de ácido cloroso se conduce en presencia de un solvente acuoso por medio de lo cual se produce un hidrato del compuesto de ácido quetomalónico.

[21] El método para producir un compuesto de ácido quetomalónico o un hidrato del mismo de acuerdo con [20] mencionado anteriormente, en donde el hidrato del compuesto de ácido quetomalónico se somete a tratamiento con calor o tratamiento de deshidratación por medio del cual se produce un compuesto de ácido quetomalónico.

[22] El método para producir un compuesto de ácido quetomalónico o un hidrato del mismo de acuerdo con cualquiera de [1] a [21] mencionados anteriormente, en donde la reacción del compuesto de ácido malónico con el compuesto de ácido cloroso se conduce a un intervalo de pH de pH 2 a pH 7.

[23] El método para producir un compuesto de ácido quetomalónico o un hidrato del mismo de acuerdo con [22] mencionado anteriormente, en donde el intervalo de pH es pH 4 a pH 7.

[24] El método para producir un compuesto de ácido quetomalónico o un hidrato del mismo de acuerdo con [22] ó [23] mencionados anteriormente, en donde el intervalo de pH es pH 4 a pH 6.

[25] El método para producir un compuesto de ácido quetomalónico o un hidrato del mismo de acuerdo con cualquiera de [1] a [24] mencionados anteriormente, en donde el compuesto de ácido cloroso es una sal de ácido cloroso.

[26] El método para producir un compuesto de ácido quetomalónico o un hidrato del mismo de acuerdo con cualquiera

de [1] a [25] mencionados anteriormente, en donde el compuesto de ácido cloroso es una sal alcalina-metálica del ácido cloroso o una sal de metal de tierra alcalina del ácido cloroso.

[27] El método para producir un compuesto de ácido
5 quetomalónico o un hidrato del mismo de acuerdo con cualquiera de [1] a [26] mencionados anteriormente, en donde el compuesto de ácido cloroso es una sal alcalina-metálica de ácido cloroso.

[28] El método para producir un compuesto de ácido
10 quetomalónico o un hidrato del mismo de acuerdo con cualquiera de [1] a [27] mencionados anteriormente, en donde el compuesto de ácido cloroso es clorito de sodio.

Una primera característica de la presente invención es hacer reaccionar un compuesto de ácido cloroso por medio del cual se oxida el compuesto representado por una fórmula general (1).
15 Los inventores han encontrado que un compuesto de ácido cloroso tiene capacidad de oxidar específicamente el grupo metileno de un compuesto de ácido malónico. Por ejemplo, a pesar de que se utiliza un compuesto de ácido hipocloroso, un compuesto de ácido bromoso o similares, que es un oxidante similar al oxidante de la presente invención, es decir, un
20 compuesto de ácido cloroso, la reacción deseada no procede. Como se describe más adelante, el Ejemplo Comparativo 1 describe un ejemplo en donde se utiliza el hipoclorito de sodio, el Ejemplo Comparativo 2 describe un ejemplo en donde se utiliza el
25 clorato de sodio, el Ejemplo Comparativo 3 describe un ejemplo en donde se utiliza el perclorato de sodio, y el Ejemplo Comparativo 4 describe un ejemplo en donde se utiliza el bromuro de sodio. Sin embargo, en los ejemplos donde estos oxidantes se utilizaron, el quetomalonato dietílico deseado no podrá
30 detectarse. No fue reportado en el pasado que el grupo metileno de un compuesto de ácido malónico tal como malonato dietílico

podría oxidarse con un oxidante basado en halógeno. Además, el grupo metileno de un compuesto de ácido malónico no se oxidó con oxidantes basados en halógeno ordinarios como se muestra en los Ejemplos Comparativos 1 a 4. Sin embargo, sorpresivamente, se encontró por primera vez que cuando un compuesto de ácido cloroso se utiliza como oxidante, procede la reacción de oxidación deseada, que es la presente invención.

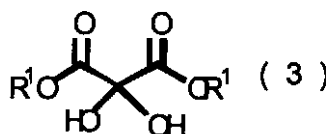
Una segunda característica de la presente invención es una combinación de una sal de ácido cloroso y un ácido carboxílico como un compuesto de ácido cloroso. El ácido cloroso libre es muy inestable, y es descompuesto a temperatura ambiente mediante reacción desproporcionada. Por lo tanto, ordinariamente, un método para generar el ácido cloroso en un sistema de reacción es realizado llevando una sal de ácido cloroso tal como clorato de bario y clorito de sodio en contacto con un ácido. Por ejemplo, es conocido obtener una solución acuosa del ácido cloroso libre llevando el clorito de bario en contacto con el ácido sulfúrico diluido.

Los presentes inventores además estudiaron el ácido que se utilizará, y encontraron que un ácido carboxílico tal como un ácido acético es adecuado como ácido. Los detalles para la acción del carboxílico no se aclararon suficientemente. Sin embargo, como se muestra en el Ejemplo Comparativo 5 descrito más adelante, se presume que cuando un ácido mineral tal como un ácido clorhídrico se utiliza, el ácido cloroso es generado demasiado temprano, y así la reacción con el compuesto de ácido malónico como una materia prima no es suficiente. Por una parte, cuando el ácido carboxílico de la presente invención se utiliza, la reacción de oxidación deseada precede a un índice de rendimiento suficiente debido a que se presume que la reacción procede moderadamente, y la reacción con el compuesto de ácido

malónico como una materia prima procede moderadamente.

Una tercera característica de la presente invención es que la reacción puede conducirse en un solvente acuoso. El agua es muy segura, y económica y fácil de manejar. Así, una sal de ácido cloroso usada en el método de la presente invención se disuelve bien en agua, y el agua puede utilizarse como un solvente. Además, junto con el agua, un solvente orgánico miscible en agua, por ejemplo, un solvente orgánico miscible en agua tal como ácido acético, THF, metanol y DMF pueden combinarse. Los ácidos carboxílicos tal como ácido acético pueden utilizarse no sólo como el ácido carboxílico mencionado anteriormente, sino pueden utilizarse como uno de los solventes al mismo tiempo, y son una clase de solventes preferibles en el método de la presente invención.

Un compuesto de ácido quetomalónico producido de acuerdo con el método de la presente invención es un compuesto que tiene un grupo ceto entre los grupos éster, y es un compuesto ceto que tiene un grupo atractivo de electrón en una posición adyacente al grupo ceto, y similarmente a cloro, forma un hidrato del compuesto de ácido quetomalónico representado por la siguiente fórmula general (3):



(en donde R^1 es el mismo como se describe anteriormente) en presencia de agua. Este hidrato puede someterse a tratamiento de calor o tratamiento de deshidratación para formar un compuesto de ácido quetomalónico de un tipo ceto, y este compuesto se convierte en un hidrato en presencia de agua. Tal reacción reversible es similar a las propiedades generales de

hidratos tal como cloral hidratado.

Con el método para producir un compuesto de ácido quetomalónico o un hidrato del mismo de acuerdo con la presente invención, un hidrato del compuesto de ácido quetomalónico
5 puede aislarse en producción en presencia de agua, por ejemplo, en una reacción usando un solvente acuoso, o un compuesto de ácido quetomalónico del tipo ceto puede producirse en un sistema anhidro. Además, como se describe anteriormente, el hidrato puede convertirse a un compuesto de ácido quetomalónico del
10 tipo ceto si es necesario.

Se describirá el compuesto representado por una fórmula general (1) de la presente invención como una materia prima. En la presente especificación, con respecto al número de átomos de carbono de los sustituyentes, por ejemplo, cuando el número de
15 átomos de carbono es de 1 a 6, puede referirse brevemente como "C₁-C₆".

En la fórmula general (1), R¹ puede ser igual o diferente entre sí y representa independiente un átomo de hidrógeno; un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono lineal o ramificado tal
20 como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo t-butilo, un grupo n-pentilo, y un grupo n-hexilo (el grupo alquilo lineal o ramificado puede tener un sustituyente tal como un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono lineal o ramificado, por
25 ejemplo, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo t-butilo, un grupo n-pentilo o un grupo n-hexilo; un grupo alquilo de 3 a 6 átomos de carbono cíclico, por ejemplo, un grupo ciclopropilo, un grupo ciclobutilo, un grupo ciclopentilo o un grupo
30 ciclohexilo; un grupo hidroxilo; un grupo alcoxi lineal o ramificado, por ejemplo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, un

grupo n-propoxi o un grupo isopropoxi; un grupo arilo, por ejemplo, un grupo fenilo; y un grupo heteroarilo, por ejemplo, un grupo piridilo o un grupo furilo; un grupo alquilo de 3 a 6 átomos de carbono cíclico, por ejemplo, un grupo ciclopropilo, un grupo
5 ciclobutilo, un grupo ciclopentilo o un grupo ciclohexilo (el grupo alquilo cíclico puede tener un sustituyente tal como un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono lineal o ramificado, por ejemplo, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo
10 t-butilo, un grupo n-pentilo o un grupo n-hexilo; un grupo alquilo de 3 a 6 átomos de carbono cíclico, por ejemplo, un grupo ciclopropilo, un grupo ciclobutilo, un grupo ciclopentilo o un grupo ciclohexilo; un grupo hidroxilo; un grupo alcoxi de 1 a 6 átomos de carbono lineal o ramificado, por ejemplo, un grupo metoxi, un
15 grupo etoxi, un grupo n-propoxi o un grupo isopropoxi; un grupo arilo, por ejemplo, un grupo fenilo; y un grupo heteroarilo, por ejemplo, un grupo piridilo o grupo furilo; un grupo fenilo (el grupo fenilo puede tener un sustituyente tal como un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono lineal o ramificado, por ejemplo, un grupo
20 metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo t-butilo, un grupo n-pentilo o un grupo n-hexilo; un grupo alquilo de 3 a 6 átomos de carbono cíclico, por ejemplo, un grupo ciclopropilo, un grupo ciclobutilo, un grupo ciclopentilo o un grupo ciclohexilo; un grupo
25 hidroxilo; un grupo alcoxi de 1 a 6 átomos de carbono lineal o ramificado, por ejemplo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo n-propoxi o un grupo isopropoxi; un átomo de halógeno, por ejemplo, bromo, cloro, fluoro e yodo; un grupo arilo, por ejemplo, un grupo fenilo; y un grupo heteroarilo, por ejemplo, un grupo
30 piridilo o un grupo furilo; o un grupo heteroarilo tal como un grupo piridilo y un grupo furanilo (el grupo heteroarilo puede tener un

sustituyente tal como un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono lineal o ramificado, por ejemplo, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo t-butilo, un grupo n-pentilo o
5 un grupo n-hexilo; un grupo alquilo de 3 a 6 átomos de carbono cíclico, por ejemplo, un grupo ciclopropilo, un grupo ciclobutilo, un grupo ciclopentilo o un grupo ciclohexilo; un grupo hidroxilo; un grupo alcoxi de 1 a 6 átomos de carbono lineal o ramificado, por ejemplo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo n-propoxi
10 o un grupo isopropoxi; un átomo de halógeno, por ejemplo, bromo, cloro, fluoro e yodo; un grupo arilo, por ejemplo, grupo fenilo; y un grupo heteroarilo, por ejemplo, grupo piridilo o un grupo furilo.

Los ejemplos del compuesto de ácido malónico representado
15 por la fórmula general (1) incluyen específicamente, por ejemplo, ácido malónico, dimetilmalonato, dietilmalonato, di-n-propilmalonato, diisopropilmalonato, di-n-butilmalonato, diisobutilmalonato, di-sec-butilmalonato, di-t-butilmalonato, di-n-pentilmalonato, di-n-hexilmalonato, malonato de diciticlopropilo,
20 diciticlopentilmalonato, diciticlohexilmalonato, difenilmalonato, di(4-piridil)malonato, di(2-piridil)malonato, metiletilmalonato, n-propilmalonato de metilo, n-propilmalonato de etilo, metilfenilmalonato, metil(4-piridil)malonato, metil(2-piridil)malonato y similares. Los ejemplos del compuesto de
25 ácido malónico preferible incluyen dialquilésteres de ácido malónico, particularmente éster de dietilmalonato.

El compuesto de ácido malónico representado por la fórmula general (1) (compuesto de materia prima) es un compuesto conocido, o un compuesto que puede producirse por un método
30 ordinario, por ejemplo, esterificación del ácido malónico, y similares.

Después, se describirá el compuesto de ácido cloroso usado en el método de la presente invención.

En el método de la presente invención, se utilizan uno o dos o más compuestos de ácido cloroso seleccionados de ácido cloroso o una sal de ácido cloroso.

La sal de ácido cloroso es una sal que forma el catión con ion del ácido cloroso, pero no se limita al mismo.

Los ejemplos del catión incluyen un catión de metal o un catión de onio, pero no se limitan al mismo.

Los ejemplos del catión de metal incluyen un ion alcalino-metálico tal como un ion de litio, un ion de sodio, un ion de potasio o un ion de cesio; un ion de metal alcalino-térreo tal como un ion de magnesio, un ion de calcio o un ion de bario; un ion de metal de tierra tal como aluminio; un ion de la familia de zinc tal como zinc; un ion de metal transitorio tal como un ion de cobre, un ion de plata, un ion de níquel, un ion de manganeso o un ion de hierro, pero no se limita a los mismos.

Los ejemplos del catión de onio incluyen un ion de amonio (NH_4^+); un ion de amonio cuaternario que tiene un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 8 átomos de carbono o un grupo fenilo tal como un ion de tetrametilamonio, un ion de tetrabutilamonio, un ion de tetraoctilamonio, un ion de trimetilbutilamonio, un ion de trimetiloctilamonio, un ion de tributilmetilamonio o un ion de trioctilmetilamonio; un ion de fosfonio cuaternario que tiene un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono lineal o ramificado o un grupo fenilo tal como un ion tetrametilfosfonio, un ion tetrabutilfosfonio o un ion de tetrafenilfosfonio, pero no se limita a los mismos.

Además, los ejemplos de la sal de ácido cloroso también incluyen una sal de ácido cloroso y aminas (sal de amina).

Los ejemplos de las aminas que forman la sal incluyen

metilamina, dimetilamina, trimetilamina, etilamina, dietilamina, trietilamina, propilamina, dipropilamina, tripropilamina, butilamina, dibutilamina, tributilamina, diisopropiletilamina, hidracina, metilhidracina, piridina, 2-metilpiridina, 3-metilpiridina, 4-metilpiridina, 2,4-dimetilpiridina, quinolina, anilina, o N,N-dietilanilina y similares, pero no se limitan a los mismo.

Estas sales del ácido cloroso pueden ser un anhídrido o un hidrato.

Estas sales del ácido cloroso pueden ser una sal simple o una sal doble.

Los ejemplos del compuesto de ácido cloroso incluyen específicamente, por ejemplo, un ácido cloroso; una sal alcalina-metálica del ácido cloroso incluyendo clorito de litio, clorito de sodio, trihidrato de clorito sódico, o clorito de potasio y similares; una sal de metal alcalinotérreo del ácido cloroso incluyendo clorito de magnesio, trihidrato de clorito de magnesio, clorito de calcio, trihidrato de clorito de calcio, clorato de bario, o dihidrato de clorato de bario y similares; una sal de metal de tierra del ácido cloroso tal como clorito de aluminio; una sal de la familia de zinc del ácido cloroso tal como dihidrato de clorito de zinc; una sal de metal transitorio del ácido cloroso tal como clorito de cobre (II), clorito de cobre (III), clorito de plata, dihidrato de clorito de níquel o clorito de manganeso; clorito de amonio; una sal de amonio cuaternario del ácido cloroso tal como clorito de tetrametilamonio; una sal de fosfonio cuaternaria del ácido cloroso tal como clorito de (2,4-dinitrofenil)triétilo de fosfonio; una sal de amina del ácido cloroso tal como una sal de metilamina del ácido cloroso, una sal de tripropilamina del ácido cloroso, una sal de hidracina del ácido cloroso, una sal de piridina del ácido cloroso, una sal de 4-metilpiridina del ácido cloroso, una sal de 2,4-dimetilpiridina del ácido cloroso o una sal

de quinolina del ácido cloroso; una sal doble tal como $\text{KClO}_2 \cdot \text{NaClO}_2$, $\text{Cu}(\text{ClO}_2)_2 \cdot 2\text{KClO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{ClO}_2)_2 \cdot \text{Mg}(\text{ClO}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, o $\text{Cu}(\text{ClO}_2)_2 \cdot \text{Ba}(\text{ClO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y similares, pero no se limita a los mismos.

5 Estos compuestos de ácido cloroso son compuestos conocidos.

Estos compuestos de ácido cloroso pueden utilizarse solos, o pueden combinarse en 2 o más clases en cualquier relación.

10 Estos compuestos de ácido cloroso pueden utilizarse en cualquier forma tal como líquido o sólido del compuesto de ácido cloroso solamente, o una solución acuosa o una solución del solvente distinto a agua. Los ejemplos del solvente distinto a agua incluyen un solvente usado en las reacciones descritas más adelante, pero no se limitan a los mismos.

15 El compuesto de ácido cloroso es preferiblemente una sal de ácido cloroso, preferiblemente una sal alcalina-metálica del ácido cloroso o una sal de metal alcalinotérreo del ácido cloroso, además preferiblemente una sal alcalina-metálica del ácido cloroso, además preferiblemente el clorito de sodio o clorito de potasio, y además preferiblemente el clorito de sodio de un punto
20 de vista de disponibilidad, simplicidad de manejo, reactividad, y similares.

La relación molar del compuesto de ácido cloroso que se utilizará en la reacción puede ser cualquier relación molar al
25 compuesto de materia prima representado por la fórmula general (1), en la cual la reacción procede. Cuando el compuesto de materia prima es un compuesto representado por la fórmula general (1), la relación molar del compuesto de ácido cloroso está ordinariamente, por ejemplo, en un intervalo de 1.0-15.0 mol, preferiblemente en un intervalo de 1.5-5.0 mol, y preferiblemente
30 en un intervalo de 2.0-3.5 mol por 1 mol del compuesto de

materia prima.

El método de la presente invención se conduce preferiblemente bajo condición ácida. El pH en el método de la presente invención está preferiblemente en un intervalo de pH 2 a pH 7, preferiblemente en un intervalo de pH 4 a pH 7, y además preferiblemente en un intervalo de pH 4 a pH 6. Es indeseable bajar el pH extremadamente utilizando un ácido mineral tal como ácido clorhídrico (ver el Ejemplo Comparativo 5).

Además, en un aspecto preferible de la presente invención, la reacción se conduce en una solución amortiguada tal como solución amortiguada de acetato sódico para prevenir que aumente el cambio de pH durante la reacción.

Después, se describirá el compuesto de ácido carboxílico en la presente invención.

El método de la presente invención se conduce preferiblemente en presencia de un compuesto de ácido carboxílico, en donde el compuesto de ácido carboxílico es una clase o dos o más clases seleccionadas del grupo que consiste de un ácido carboxílico, una sal de ácido carboxílico, y un anhídrido del ácido carboxílico.

Los ejemplos del compuesto de ácido carboxílico en el método de la presente invención incluyen un ácido carboxílico orgánico tal como un ácido carboxílico alifático, un ácido carboxílico alicíclico, un ácido carboxílico alifático aromático, un ácido carboxílico aromático y un ácido carboxílico heterocíclico. Los ejemplos del ácido carboxílico preferible incluyen un compuesto de ácido carboxílico representado por la siguiente fórmula general (4):



(en donde R^2 puede ser igual o diferente entre sí y representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que puede

sustituirse, grupo alquilo cíclico que puede sustituirse con, o un grupo fenilo que puede tener un sustituyente, o un grupo heterocíclico aromático que puede tener un sustituyente).

R^2 en la fórmula general (4) puede ser igual o diferente
5 entre sí y representa independiente un átomo de hidrógeno; un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono lineal o ramificado, por ejemplo, un grupo metilo, un grupo de etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo t-butilo, un grupo n-pentilo o un grupo n-hexilo (el grupo
10 alquilo lineal o ramificado puede tener un sustituyente tal como un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono lineal o ramificado, por ejemplo, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo t-butilo, un grupo n-pentilo o un grupo n-hexilo; un grupo
15 alquilo de 3 a 6 átomos de carbono cíclico, por ejemplo, un grupo ciclopropilo, un grupo ciclobutilo, un grupo ciclopentilo o un grupo ciclohexilo; un grupo hidroxilo; un grupo alcoxi de 1 a 6 átomos de carbono lineal o ramificado, por ejemplo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo n-propoxi o un grupo isopropoxi; un grupo
20 arilo, por ejemplo, grupo fenilo; y un grupo heteroarilo, por ejemplo, un grupo piridilo o un grupo furilo; un grupo alquilo de 3 a 6 átomos de carbono cíclico, por ejemplo, un grupo ciclopropilo, un grupo ciclobutilo, un grupo ciclopentilo o un grupo ciclohexilo (el grupo alquilo cíclico puede tener un sustituyente tal como un
25 grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono lineal o ramificado, por ejemplo, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo t-butilo, un grupo n-pentilo o un grupo n-hexilo; un grupo alquilo de 3 a 6 átomos de carbono cíclico, por ejemplo, un grupo
30 ciclopropilo, un grupo ciclobutilo, un grupo ciclopentilo o un grupo ciclohexilo; un grupo hidroxilo; un grupo alcoxi de 1 a 6 átomos

de carbono lineal o ramificado, por ejemplo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo n-propoxi o un grupo isopropoxi; un grupo arilo, por ejemplo, un grupo fenilo; y un grupo heteroarilo, por ejemplo, un grupo piridilo o un grupo furilo; un grupo fenilo (el grupo fenilo puede tener un sustituyente tal como un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono lineal o ramificado, por ejemplo, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo t-butilo, un grupo n-pentilo o un grupo n-hexilo; un grupo alquilo de 3 a 6 átomos de carbono cíclico, por ejemplo, un grupo ciclopropilo, un grupo ciclobutilo, un grupo ciclopentilo o un grupo ciclohexilo; un grupo de hidroxilo; un grupo alcoxi de 1 a 6 átomos de carbono lineal o ramificado, por ejemplo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo n-propoxi o un grupo isopropoxi; un átomo de halógeno, por ejemplo, bromo, cloro, fluoro e yodo; un grupo arilo, por ejemplo, un grupo fenilo; y un grupo heteroarilo, por ejemplo, un grupo piridilo o grupo furilo; y un grupo heteroarilo tal como un grupo piridilo y un grupo furanilo (el grupo heteroarilo puede tener un sustituyente tal como un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono lineal o ramificado, por ejemplo, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo t-butilo, un grupo n-pentilo o un grupo n-hexilo; un grupo alquilo de 3 a 6 átomos de carbono cíclico, por ejemplo, un grupo ciclopropilo, un grupo ciclobutilo, un grupo ciclopentilo o un grupo ciclohexilo; un grupo hidroxilo; un grupo alcoxi de 1 a 6 átomos de carbono lineal o ramificado, por ejemplo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo n-propoxi o un grupo isopropoxi; un átomo de halógeno, por ejemplo, bromo, cloro, fluoro e yodo; un grupo arilo, por ejemplo, grupo fenilo; y un grupo heteroarilo, por ejemplo, un grupo piridilo o un grupo furilo).

Los ejemplos de la sal de los ácidos carboxílicos en el método de la presente invención incluyen una sal del compuesto mencionado anteriormente del ácido carboxílico representado por la fórmula general (4). Los ejemplos del átomo de metal en el ion de metal para formar la sal incluyen un átomo alcalino-metálico de un átomo de litio, un átomo de sodio, o un átomo de potasio; un átomo de metal alcalinotérreo tal como un átomo de magnesio, un átomo de calcio, o un átomo de bario; un átomo de metal de tierra tal como aluminio; un átomo de la familia de zinc tal como zinc; un átomo de metal transitorio tal como un átomo de cobre, un átomo de plata, un átomo de níquel, un átomo de plomo, un átomo de manganeso, o un átomo de hierro, pero no se limitan a los mismos.

Además, los ejemplos del catión de onio para formar la sal incluyen un ion de amonio (NH_4^+); un ion de amonio cuaternario que tiene un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono lineal o ramificado o un grupo fenilo tal como un ion de tetrametilamonio, un ion de tetrabutilamonio, un ion de tetraoctilamonio, un ion de trimetilbutilamonio, un ion de trimetiloctilamonio, un ion de tributilmetilamonio y un ion de trioctilmetilamonio; un ion de fosfonio cuaternario que tiene un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono lineal o ramificado o un grupo fenilo tal como un ion tetrametilfosfonio, un ion tetrabutilfosfonio y un ion de tetrafenilfosfonio, pero no se limitan a los mismos.

Además, los ejemplos de la sal de ácido carboxílico incluyen una sal de un ácido carboxílico con aminas (sal de amina del ácido carboxílico).

Los ejemplos de aminas que forman la sal de ácido carboxílico incluyen metilamina, dimetilamina, trimetilamina, etilamina, dietilamina, trietilamina, propilamina, dipropilamina, tripropilamina, butilamina, dibutilamina, tributilamina,

diisopropiletilamina, piridina, quinolina, isoquinolina, anilina, o N,N-dietilanilina y similares, pero no se limitan a los mismos.

Los ejemplos del anhídrido del ácido carboxílico en el método de la presente invención incluyen un anhídrido del compuesto mencionado anteriormente del ácido carboxílico representado por la fórmula general (4). El anhídrido del ácido carboxílico puede formarse de los ácidos carboxílicos idénticos solamente, o puede formarse de diferentes ácidos carboxílicos. Tal anhídrido del ácido carboxílico, que produce el ácido carboxílico libre en agua o un sistema solvente acuoso, es preferido.

En el método de la presente invención, ejemplos de uno o dos o más compuestos de ácido carboxílicos seleccionados del grupo que consiste de un ácido carboxílico, una sal de ácido carboxílico, y un anhídrido del ácido carboxílico, e incluyen específicamente, por ejemplo, un ácido carboxílico tal como un ácido acético y un ácido propiónico; una sal alcalina-metálica del ácido carboxílico tal como acetato de sodio, propionato de sodio, acetato de potasio y propionato de potasio; una sal de metal alcalinotérreo del ácido carboxílico tal como acetato de magnesio, propionato de magnesio, acetato de calcio y propionato de calcio; una sal de amonio cuaternario del ácido carboxílico tal como acetato de amonio, propionato de amonio y tetrabutylacetato de amonio; una sal fosfonio cuaternario del ácido carboxílico tal como tetrabutylacetato de fosfonio; una sal de amina del ácido carboxílico tal como una sal trietilamina del ácido acético, y una sal de piridina del ácido acético; un anhídrido del ácido carboxílico tal como un ácido acético anhidro y un ácido propiónico anhidro, pero no se limitan a los mismos.

En el método de la presente invención, el compuesto de ácido carboxílico seleccionado del grupo que consiste de un ácido

carboxílico, una sal de un ácido carboxílico y un anhídrido del ácido carboxílico, pueden utilizarse solos, o pueden utilizarse en combinación de 2 diferentes o más de cualquiera de los compuesto de ácido carboxílico en cualquier relación.

5 Cuando el compuesto de ácido carboxílico se utiliza solo, el compuesto de ácido carboxílico es preferiblemente, por ejemplo, un ácido carboxílico o un anhídrido del ácido carboxílico, preferiblemente, por ejemplo, un ácido carboxílico, y además preferiblemente, por ejemplo, un ácido carboxílico alifático tal
10 como un ácido acético o un anhídrido alifático del ácido carboxílico tal como un ácido acético anhídrido, y particularmente de manera preferible un ácido carboxílico alifático tal como un ácido acético, pero no se limitan a los mismos.

Cuando 2 diferentes o más clases de los compuestos de
15 ácido carboxílico se utilizan en combinación, la combinación de los compuestos de ácido carboxílico son preferiblemente, por ejemplo, una combinación de un ácido carboxílico y una sal de ácido carboxílico, preferiblemente, por ejemplo, una combinación de un ácido carboxílico y una sal alcalina-metálica del ácido
20 carboxílico, y además preferiblemente, por ejemplo, una combinación de un ácido carboxílico alifático y una sal del mismo por ejemplo una combinación de ácido acético y acetato de sodio, pero no se limitan a los mismos.

La cantidad del compuesto de ácido carboxílico usado en la
25 reacción puede ser cualquier cantidad siempre y cuando la reacción proceda suficientemente, pero que esté, por ejemplo, en un intervalo de 0.01-50 mol, preferiblemente en un intervalo de 0.2-10 mol, y más preferiblemente en un intervalo de 0.4-10 mol, por 1 mol del compuesto de ácido malónico representado por la
30 fórmula general (1). Cuando un ácido carboxílico se utiliza como el compuesto de ácido carboxílico, el ácido carboxílico puede

utilizarse en una cantidad excesiva grande para también trabajar como el solvente descrito más adelante.

El método de la presente invención puede implementarse en ausencia de un solvente, o puede implementarse en presencia de
5 un solvente.

Como solvente en el método de la presente invención, el método de la presente invención puede implementarse en, por ejemplo, un solvente de agua. Cuando el compuesto de ácido cloroso se utiliza como una solución acuosa, el método de la
10 presente invención puede conducirse suficientemente con solamente un solvente de agua derivado de una solución acuosa del compuesto de ácido cloroso. Además, el método de la presente invención puede conducirse utilizando un solvente distinto del agua. Un solvente que puede utilizarse en la reacción
15 puede ser cualquier solvente siempre y cuando no inhiba la reacción. Por ejemplo, los ejemplos del solvente incluyen un ácido carboxílico tal como un ácido acético y un ácido propiónico; un anhídrido ácido tal como un ácido acético anhídrido y un ácido propiónico anhídrido; nitrilos tal como acetonitrilo y propionitrilo;
20 alcoholes tal como metanol, etanol y etilenglicol; ésteres representados por el éster del ácido acético tal como acetato de metilo, acetato de etilo y acetato de butilo; cetonas tal como acetona, etilmetilcetona e isobutilmetilcetona; amidas tal como dimetilformamida, dimetilacetoamida y N-metilpirolidona;
25 alquilureas tal como tetrametilurea, amidas del ácido fosfórico tal como triamida fosfórica de hexametilo (HMPA), sulfóxidos tal como dimetilsulfóxido; sulfonas tal como sulfolano o dimetilsulfona; ésteres del ácido carbónico tal como carbonato de propileno; solventes de éter tal como dietiléter y tetrahidrofurano,
30 dioxano y similares. Además, los ejemplos del solvente incluyen hidrocarburos aromáticos tal como tolueno, xileno y clorobenceno;

hidrocarburos alifáticos halogenados tal como diclorometano y cloroformo; los hidrocarburos alifáticos tal como pentano y n-hexano, y similares, pero no se limitan a los mismos. Estos solventes pueden utilizarse solos, o pueden utilizarse como
5 solvente de mezcla en cualquier relación de mezcla.

El solvente es preferiblemente un solvente polar desde un punto de vista de afinidad y reactividad del compuesto de materia prima con el compuesto de ácido cloroso, y similares. Además, el solvente es preferiblemente agua, un ácido carboxílico, nitrilos,
10 cetonas, alcoholes, ésteres, un anhídrido ácido, amidas, sulfóxidos, o sulfonas. Además, el solvente es preferiblemente agua, un ácido carboxílico, nitrilos, alcoholes, ésteres, un anhídrido ácido, o amidas. Además, el solvente es preferiblemente agua, un ácido carboxílico, nitrilos, o alcoholes.
15 Además, el solvente es preferiblemente agua, un ácido carboxílico, o nitrilos. Además, el solvente es preferiblemente agua, un ácido acético, acetonitrilo, acetona, isobutilmetilcetona, metanol o acetato de etilo. Además, el solvente es preferiblemente agua, un ácido acético, acetonitrilo, metanol o
20 acetato de etilo. Además, el solvente es preferiblemente agua, un ácido acético, o acetonitrilo. Además, el solvente es preferiblemente agua o un ácido acético. Además, el solvente es preferiblemente agua, que es simple y económica.

En la presente, el solvente polar es un solvente que tiene
25 una permitividad específica de 5 o más. En la presente, la permitividad específica es un valor descrito en The Chemical Society of Japan, "Handbook for Chemicals" (basics), 5ª revisión, pp. 1-770-777, Maruzen Co., Ltd., 2004. El solvente usado en la reacción es preferiblemente un solvente polar que tiene una
30 permitividad específica de 5 o más, más preferiblemente un solvente polar que tiene una permitividad específica de 7 o más,

además preferiblemente un solvente polar que tiene una permitividad específica de 17 o más, y particularmente de manera preferible un solvente polar que tiene una permitividad específica de 20 o más.

5 Si la polaridad del solvente sigue siendo demasiado baja, el sistema de reacción se convierte en un bicapa, y así la afinidad se reduce entre la fase aceitosa que contiene el compuesto de materia prima y la fase de agua que contiene el compuesto de ácido cloroso, por medio del cual la reacción puede proceder
10 apenas, lo cual es indeseable. Sin embargo, sin limitar a la misma, la reacción puede implementarse en presencia de cualquier solvente.

En cuanto al solvente, la reacción se conduce preferiblemente en presencia de solvente de agua puesto que una
15 forma para llevar la sustancia deseada puede seleccionarse de entre una forma del compuesto de ácido quetomalónico representado por la fórmula general (2), o de una forma de un hidrato del compuesto de ácido quetomalónico representado por la fórmula general (3) por selección adecuada de las condiciones
20 de tratamiento en el tratamiento de reacción posterior.

La cantidad del solvente puede ser cualquier cantidad siempre y cuando permita suficiente agitación del sistema de reacción, pero esté ordinariamente en un intervalo de 0.05 a 100 mol, y preferiblemente 0.5 a 35 mol por 1 mol del compuesto de
25 materia prima representado por la fórmula general (1).

La temperatura de la reacción de la reacción está, por ejemplo, en un intervalo de 0°C a temperatura de reflujo del solvente que se utilizará, preferiblemente en un intervalo de 0°C a 60°C, y más preferiblemente en un intervalo de 5°C a 30°C.

30 El tiempo de reacción de la reacción está no particularmente limitado, sino preferiblemente 0.5 horas a 24 horas, y más

preferiblemente 1 hora a 10 horas desde un punto de vista de la supresión de subproductos, y similares.

La reacción es una reacción de oxidación, y, por ejemplo, si existe preocupación de la generación de calor involucrada con la reacción en trabajo a gran escala, la generación de calor involucrada con la reacción es suprimida preferiblemente adoptando un procedimiento adecuado tal como entrada proporcional o entrada reductora de una materia prima.

Generalmente, si la reacción se implementa en presencia de solvente de agua, el producto se obtiene en una forma de un hidrato de un compuesto de ácido quetomalónico representado por la fórmula general (3), y si la reacción se implementa bajo condiciones no acuosas, el producto se obtiene en una forma de un compuesto de ácido quetomalónico representado por la fórmula general (2). Además, si la reacción se implementa en presencia de agua, y un producto en una forma de un compuesto de ácido quetomalónico representado por la fórmula general (2) se desea retirarse, un hidrato de un compuesto de ácido quetomalónico representado por la fórmula general (3) puede deshidratarse conduciendo el tratamiento de deshidratación tal como deshidratación tolueno-azeotrópica en el tratamiento después de la reacción, para obtener fácilmente un producto en una forma de un compuesto de ácido quetomalónico representado por la fórmula general (2). Es otras palabras, en el método de la presente invención, la forma extraída del producto puede hacerse de cualquier forma deseada entre una forma de un hidrato de un compuesto de ácido quetomalónico representado por la fórmula general (3) y una forma de un compuesto de ácido quetomalónico representado por la fórmula general (2), por selección adecuada en el solvente de reacción o tratamiento de reacción posterior.

Después, un método para producir el presente compuesto de

la invención será descrito específicamente por los Ejemplos, pero la presente invención no se limita a estos Ejemplos.

En la presente, el pH en cada Ejemplo se midió por un indicador de concentración de iones de hidrógeno o tipo de electrodo de vidrio, modelo: HM-20P fabricado por DKK-TOA CORPORATION.

Ejemplo 1

Producción de Quetomalonato de Dietilo

Se agregaron lentamente a un matraz de cuatro cuellos de 1000 ml equipado con un agitador mecánico, un embudo de goteo y un termómetro, 496.8 g (topo 1.37) 25% de solución acuosa de clorito de sodio, y después 26 ml (0.46 mol) de ácido acético. El pH en el sistema de reacción fue pH 4.4. Además, se agregaron lentamente 100 g (0.62 mol) de malonato de dietilo bajo temperatura ambiente, y después la mezcla se agitó bajo temperatura ambiente durante 3 horas, y después se agregaron 490 ml de acetato de etilo al sistema de reacción para separar los líquidos. Se separó la capa orgánica, y destiló el acetato de etilo bajo presión reducida. Se agregó tolueno a la misma para realizar la deshidratación azeotrópica y destiló el tolueno bajo presión reducida, para dar 105 g de quetomalonato de dietilo como sustancia aceitosa (97% de índice de rendimiento).

^1H -RMN (300MHz, CDCl_3) δ :

4.41 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.40 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H) ppm.

^{13}C - RMN (300MHz, CDCl_3) δ :

178.2, 160.3, 63.6, 14.1 ppm.

GC-EM $M^+ = 174$.

Ejemplo 2

Producción de un hidrato de quetomalonato de dietilo

Se agregaron lentamente a un matraz de cuatro cuellos de 100 ml equipado con un agitador mecánico, un embudo de goteo y

un termómetro, 49.6 g (0.137 mol) de 25% de solución acuosa del clorito de sodio, y después 2.6 ml (0.046 mol) de ácido acético. El pH en el sistema de reacción fue pH 4.4. Además, se agregó lentamente malonato de dietilo de 10 g (0.062 mol) bajo temperatura ambiente, y después agitó la mezcla bajo temperatura ambiente durante 3 horas, y después se agregaron 49 ml de acetato de etilo al sistema de reacción para separar los líquidos. Se separó la capa orgánica, y destiló acetato de etilo bajo presión reducida, para dar 11.6 g el hidrato de quetomalonato de dietilo (punto de fusión: 54.6 a 56.9°C) (97% de índice de rendimiento).

^1H -RMN (300MHz, CDCl_3) δ :

4.31 (q, J = 7.2 Hz, 2H), 1.30 (t, J = 7.2 Hz, 3H) PPM.

^{13}C -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ :

168.6, 90.4, 63.7, 14.1ppm.

Ejemplos 3-7

Se colocaron en un matraz en forma de berenjena de 50 ml equipado con un agitador magnético, malonato de dietilo (DEM), clorito de sodio (clorito de Na), ácido acético, acetato de sodio (acetato de Na), y agua en escala de reacción y la relación molar como se muestra en la siguiente Tabla 1. En la presente, los resultados de la medición de pH en el sistema de reacción se demuestran en la Tabla 1. Además, se agitó la mezcla bajo temperatura ambiente por el tiempo mostrado en la Tabla 1, y después analizaron por cromatografía de gas (GC) para calcular el índice de rendimiento. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Ej. No.	Escala de Reacción (Cantidad de adición DEM)	Relación molar (DEM = 1)			Agua l / mol	pH	Tiempo hr	Rendimiento del porcentaje del área de GC %
		mmol	clorito de Na	Acido acético	Acetato de Na			
3	5.19	2.20	0.48	0.10	1.0	5.3	7	100
4	5.62	2.20	0.44	0.13	1.0	5.5	8	100
5	6.06	2.20	0.41	0.17	1.0	5.8	24	100
6	5.19	2.20	0.48	0.10	2.0	5.2	24	100
7	5.19	2.20	0.48	0.10	3.0	5.2	24	100

Como se muestra en la Tabla 1, se entiende que la reacción
procede casi cuantitativamente por la oxidación con el ácido
cloroso.

Ejemplo 8

Se realizó una reacción similarmente al Ejemplo 1 utilizando
0.25 g de malonato de dietilo g (0.0016 mol), 0.95 ml (0.0166 mol)
de ácido acético, g 1.71 (0.0047 mol) 25% de solución acuosa de
clorito de sodio, y se realizó del análisis de GC para dar 88.1%
de valor del área total de GC de quetomalonato de dietilo.

Ejemplo Comparativo 1

Se realizó una reacción similarmente al Ejemplo 1 utilizando
0.25 g (0.0016 mol) de malonato de dietilo y 0.94 ml (0.0164 mol)
de ácido acético, salvo que 8.14 g (0.0056 mol) 5% de solución
acuosa de hipoclorito de sodio se utilizaron en vez de 25% de
solución acuosa de clorito de sodio. Sin embargo, el
quetomalonato de dietilo no se detectó en análisis de GC.

Ejemplo Comparativo 2

Se realizó una reacción similarmente al Ejemplo 1 utilizando
0.25 g (0.0016 mol) de malonato de dietilo y 0.94 ml (0.0164 mol)
de ácido acético, salvo que se utilizaron 0.58 g (0.0056 mol) de
clorato de sodio en lugar de 25% de solución acuosa de clorito de
sodio, y 1.49 ml de agua. Sin embargo, el quetomalonato de
dietilo no se detectado en el análisis de GC.

Ejemplo Comparativo 3

Se realizó una reacción similarmente al Ejemplo 1 utilizando
0.25 g (0.0164 mol) de malonato de dietilo y 0.94 ml (0.0016 mol)
de ácido acético, salvo que se utilizaron 0.67 g (0.0056 mol) de
perclorato de sodio en lugar de 25% de solución acuosa de clorito
de sodio, y 1.49 ml de agua. Sin embargo, el quetomalonato de

dietilo no se detectó en el análisis de GC.

Ejemplo Comparativo 4

Se realizó una reacción similarmente al Ejemplo 1 utilizando 0.25 g (0.0016 mol) de malonato de dietilo y 0.94 ml (0.0164 mol) de ácido acético, salvo que se utilizaron 0.74 g de bromuro de sodio (0.0056 mol) en lugar de 25% de solución acuosa de clorito de sodio, y 1.49 ml de agua. Sin embargo, el quetomalonato de dietilo no se detectó en el análisis de GC, y el dibromuro se produjo a 19.5%.

Ejemplo Comparativo 5

Se realizó una reacción similarmente al Ejemplo 1 utilizando 0.25 g (0.0016 mol) de malonato de dietilo y 0.49 g (0.0056 mol) de clorito de sodio, salvo que se utilizaron 0.48 ml (0.0056 mol) 35% de ácido clorhídrico en vez de ácido acético y el pH al momento de la iniciación de la reacción fue 0.8. Sin embargo, el quetomalonato de dietilo no se detectó en el análisis de GC.

Aplicabilidad Industrial

El método de la presente invención puede producir un diéster de ácido quetomalónico representado por una fórmula general (2) o un hidrato del mismo sin requerir ninguno de los reactivos altamente tóxicos, ninguno de los reactivos de baja seguridad, ninguno de los reactivos especiales, ninguno de los reactores especiales, ninguno de los reactivos costosos, ninguno de los catalizadores costosos, o ninguno de los metales de transición tal como metales nobles.

Además, de acuerdo con el método de la presente invención, es posible producir un diéster de ácido quetomalónico representado por una fórmula general (2) o un hidrato del mismo sin modificación previa de una porción de metileno activa del diéster de ácido malónico y sin problemas económicos y operacionales.

Además, de acuerdo con el método de la presente invención, es posible producir un diéster de ácido quetomalónico representado por una fórmula general (2) o un hidrato del mismo a alto índice de rendimiento.

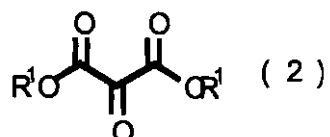
5 Además, de acuerdo con el método de la presente invención, es posible producir un diéster de ácido quetomalónico representado por una fórmula general (2) o un hidrato del mismo en buena operabilidad, bajo condiciones fáciles, adecuadas para la industrial, bajo condiciones simples.

10 El diéster de ácido quetomalónico representado por la fórmula general (2) o un hidrato del mismo obtenido por el método de la presente invención es un compuesto útil como un intermediario para una medicina o productos químicos agrícolas.

REIVINDICACIONES

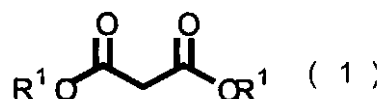
1. Un método para producir un compuesto de ácido quetomalónico representado por la siguiente fórmula general (2):

5



(en donde R^1 puede ser igual o diferente entre sí y representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que puede sustituirse, un grupo alquilo cíclico que puede sustituirse, un grupo hidrocarburo aromático que puede tener un sustituyente, o un grupo heterocíclico aromático que puede tener un sustituyente, y dos R^1 pueden unirse entre sí para formar una estructura cíclica como una molécula completa) o un hidrato del mismo, haciendo reaccionar un compuesto de ácido malónico representado por la siguiente fórmula general (1):

15



(en donde R^1 es el mismo como se describe anteriormente) o una mezcla del mismo, con uno o dos o más compuestos de ácido cloroso seleccionados de un ácido cloroso o una sal de ácido cloroso, para oxidar el compuesto de ácido malónico.

20

2. El método para producir un compuesto de ácido quetomalónico o un hidrato del mismo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el compuesto de ácido cloroso es una sal de ácido cloroso.

25

3. El método para producir un compuesto de ácido quetomalónico o un hidrato del mismo de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en donde el compuesto de ácido cloroso es una sal alcalina-metálica del ácido cloroso o una sal de metal alcalinotérreo del ácido cloroso.

30

4. El método para producir un compuesto de ácido quetomalónico o un hidrato del mismo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el compuesto de ácido cloroso es clorito de sodio.

5 5. El método para producir un compuesto de ácido quetomalónico o un hidrato del mismo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la reacción de un compuesto de ácido malónico o una mezcla del mismo con un compuesto de ácido cloroso se conduce en un intervalo de pH 2 a
10 pH 7.

6. El método para producir un compuesto de ácido quetomalónico o un hidrato del mismo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la reacción de un compuesto de ácido malónico o una mezcla del mismo con un
15 compuesto de ácido cloroso se conduce en presencia uno o dos o más compuestos de ácido carboxílicos seleccionados del grupo que consiste de un ácido carboxílico, una sal de ácido carboxílico, y un anhídrido de ácido carboxílico.

7. El método para producir un compuesto de ácido quetomalónico o un hidrato del mismo de acuerdo con la
20 reivindicación 6, en donde el compuesto de ácido carboxílico es un ácido carboxílico.

8. El método para producir un compuesto de ácido quetomalónico o un hidrato del mismo de acuerdo con la
25 reivindicación 6, en donde el compuesto de ácido carboxílico es un ácido acético.

9. El método para producir un compuesto de ácido quetomalónico o un hidrato del mismo de acuerdo con la
30 reivindicación 6, en donde el compuesto de ácido carboxílico es una combinación de un ácido carboxílico con una sal de ácido carboxílico.

10. El método para producir un compuesto de ácido quetomalónico o un hidrato del mismo de acuerdo con la reivindicación 6 ó 9, en donde el compuesto de ácido carboxílico es una combinación de un ácido carboxílico con una sal alcalina-
5 metálica de ácido carboxílico.

11. El método para producir un compuesto de ácido quetomalónico o un hidrato del mismo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde la reacción de un compuesto de ácido malónico o una mezcla del mismo con un
10 compuesto de ácido cloroso se conduce en presencia de un solvente.

12. El método para producir un compuesto de ácido quetomalónico o un hidrato del mismo de acuerdo con la reivindicación 11, en donde el solvente es un solvente polar.

RESUMEN

Se describe un proceso para la producción de compuestos de ácido quetomalónico o hidratos de los mismos haciendo reaccionar un compuesto de ácido malónico con uno o más compuestos de ácido cloroso seleccionados entre ácido cloroso y cloritos y así oxidando el grupo metileno del compuesto de ácido malónico. El proceso no necesita los reactivos altamente tóxicos, reactivos poco seguros, reactivos especiales, equipo de reacción especial, reactivos costosos, catalizadores costosos, o metales de transición tal como metales nobles, y permite la selección de las condiciones de reacción moderada y operación simple, permitiendo así la eficiente y fácil producción de compuestos de ácido quetomalónico tal como diésteres quetomalónicos bajo condiciones simples y fáciles adecuadas para la industrialización.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/004225

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C07C67/313(2006.01) i, C07C67/31(2006.01) i, C07C69/675(2006.01) i, C07C69/716(2006.01) i, C07B61/00(2006.01) n According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C67/313, C07C67/31, C07C69/675, C07C69/716, C07B61/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CASREACT (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 61-12647 A (Montedison S.p.A.), 21 January 1986 (21.01.1986), claim 1 & US 4,584,145 A	1-12
A	DE 3345268 A1 (Lonza AG.), 19 July 1984 (19.07.1984), claim 1 (Family: none)	1-12
A	JP 54-66696 A (Merck & Co., Inc.), 29 May 1979 (29.05.1979), example 12, step E & EP 0 001 627 A1	1-12
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 14 July, 2010 (14.07.10)		Date of mailing of the international search report 27 July, 2010 (27.07.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/004225

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-201144 A (Kao Corp.), 16 July 2002 (16.07.2002), claim 1; paragraphs [0014], [0020] (Family: none)	1-12

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 0 / 0 0 4 2 2 5	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07C67/313(2006.01)i, C07C67/31(2006.01)i, C07C69/675(2006.01)i, C07C69/716(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07C67/313, C07C67/31, C07C69/675, C07C69/716, C07B61/00			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2010年 日本国実用新案登録公報 1996-2010年 日本国登録実用新案公報 1994-2010年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CASREACT(STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
A	JP 61-12647 A (モンテデイソン・エツセ・ピ・ア) 1986.01.21, 請求項 1 & US 4,584,145 A	1-12	
A	DE 3345268 A1 (Lonza AG) 1984.07.19, クレーム 1 (ファミリーなし)	1-12	
A	JP 54-66696 A (メルク・エンド・カムパニー・インコーポレーテッド) 1979.05.29, 実施例 12 工程 E & EP 0 001 627 A1	1-12	
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 14.07.2010		国際調査報告の発送日 27.07.2010	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 田名部 拓也 電話番号 03-3581-1101 内線 3481	4H 9738

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2002-201144 A (花王株式会社) 2002. 07. 16, 【請求項 1】、【0014】、【0020】 (ファミリーなし)	1-12

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 12 - 000331
		Bogotá D.C., Enero 02 de 2012 - 17:19:44

RECIBIDO DE : CAVELIER ABOGADOS	NI 860.041.367
---------------------------------	----------------

*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	427470831	02/01/2012	63.604.000.00

*** Conceptos Pagados ***			
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO Vr.CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	590.000.00 590.000.00
			\$590.000.00
=====			

SON: **QUINIENTOS NOVENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: 
Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 12-004605- -00000-0000
Fecha: 2012-01-13 11:56:05 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 66

Colo: 15974-841-002-8

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -



RECIBO DE CAJA

No. 12 - 000082

Bogotá D.C., Enero 02 de 2012 - 11:36:31

RECIBIDO DE : CAVELIER ABOGADOS NI 860.041.367

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	427470842	02/01/2012	17.045.000.00

*** Conceptos Pagados ***

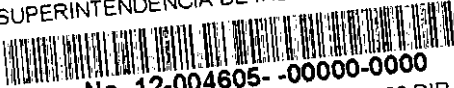
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INICIALES	30.000.00	30.000.00
				\$30.000.00

SON: **TREINTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 12-004605- -00000-0000

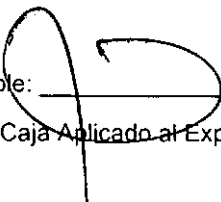
Fecha: 2012-01-13 11:56:05 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 66

Colo: 15974-841-002-8

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Enero 2 de 2012 - 11:36:36

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO NIT : 800.176.089-2 - / -					
 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA			No. 12 - 000083	
				Bogotá D.C., Enero 02 de 2012 - 11:36:31	
RECIBIDO DE : CAVELIER ABOGADOS				NI 860.041.367	
*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	427470842	02/01/2012	17.045.000.00
*** Conceptos Pagados ***					
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNITARIO	Vr. CONCEPTO	
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INICIALES	30.000.00	30.000.00	
				\$30.000.00	
=====					
SON: **TREINTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**					
Responsable: 					
Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____					
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO					
					
No. 12-004605- -00000-0000					
Fecha: 2012-01-13 11:56:05			Dep. 2020 DIR.NUEVASCR		
Tra. 11 PATENTEIYII			Eve: 378 FASENACIONALI		
Act. 411 PRESENTACION			Folios: 66		

C/o: 1594 - 741 - 002 - 8					
Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia					
Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240					
Enero 2 de 2012 - 11:36:35					



PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE UTILIDAD ☐

Art 33 Decisión 486/00

☐

Indicación que se solicita una patente.

☐

Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud

☐

Descripción de la invención

☐

Dibujos de ser estos pertinentes

☐

Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)

Completa ☐

Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☒

MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☒

Indicación que se solicita una PCT

☒

Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)

☐

Dibujos de ser estos pertinentes

☒

Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)

Completa ☐

Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

☐

Indicación que se solicita 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 ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

☐

Indicación que se solicita un esquema de trazado

☐

Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud

☐

Representación gráfica de un esquema de trazado

☐

Comprobante de pago de las tasas establecidas

Completa ☐

Incompleta ☐