

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 730 762**

51 Int. Cl.:

C07C 67/00 (2006.01)

C07C 43/313 (2006.01)

C07C 43/32 (2006.01)

C07C 41/54 (2006.01)

C07C 41/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.03.2016 E 16000545 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019 EP 3135661**

54 Título: **Método para producir derivados de ácido acrílico halogenado**

30 Prioridad:

27.08.2015 JP 2015168339

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

12.11.2019

73 Titular/es:

**AGC INC. (100.0%)
5-1, Marunouchi 1-chome, Chiyoda-ku
Tokyo 100-8405, JP**

72 Inventor/es:

**ARATA, YASUDA y
MITSUGU, KASAGAWA**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 730 762 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método para producir derivados de ácido acrílico halogenado

La presente invención se refiere a un nuevo método para producir un derivado de ácido acrílico halogenado.

5 Los ésteres de ácido α -fluoroacrílico que representan derivados de ácido acrílico halogenado son útiles como compuestos intermedios sintéticos de agentes farmacéuticos, polímeros, materiales ópticos, composiciones de revestimiento, materiales resistentes semiconductores, etc. y como monómeros para polímeros funcionales.

Como método para producir un éster de ácido α -fluoroacrílico, se ha conocido un método (Documento de Patente 1) en el que el éster del ácido 3-hidroxi-2-fluoropropiónico se convierte en éster del ácido 3-cloro-2-fluoropropiónico con cloruro de tionilo, del que se desorbe el ácido clorhídrico para formar el éster del ácido 2-fluoroacrílico.

10 El Documento de Patente 2 describe un procedimiento para preparar éster etílico del ácido α -fluoroacrílico convirtiendo un derivado de etileno en un derivado de ciclopropano con t-butóxido de potasio y un clorofluorocarbono en gran exceso, y descomponiendo el derivado de ciclopropano para producir un éster etílico del ácido α -fluoroacrílico. Como método para preparar el derivado de etileno usado en el Documento de Patente 2, se conoce un método para hacer reaccionar t-butóxido de potasio con 1,1-dietoxi-2-bromoetano para desorber ácido bromhídrico
15 para obtener 1,1-dietoxietileno (Documento no de Patente 1).

Documento de Patente 1: Patente japonesa nº 5628305

Documento de Patente 2: EP0127920

Documento no de patente 1: *Organic Synthesis*, Coll. vol. 3, pág. 506 (1955); vol. 23, pág. 45 (1943)

20 El método descrito en el Documento de Patente 1 tiene problemas de seguridad ya que se usa cloruro de tionilo tóxico. Además, presenta inconvenientes industrialmente también ya que se genera cloruro de hidrógeno corrosivo. Además, es inferior en rendimiento económico y productividad ya que se utiliza F_2 que es caro y difícil de manejar para preparar éster de ácido 3-hidroxi-2-fluoropropiónico como material.

El método descrito en el Documento de Patente 2 también es inferior en coste en la producción industrial, ya que se usan t-butóxido de potasio caro y un clorofluorocarbono en gran exceso.

25 El método descrito en el documento no de patente 1 también tiene inconvenientes en rendimiento económico y productividad ya que se usa t-butóxido de potasio costoso y, además, se genera bromuro de hidrógeno muy corrosivo.

30 En estas circunstancias, el objeto de la presente invención es proporcionar un método novedoso para producir un derivado de ácido acrílico halogenado que logre un alto índice de conversión, una gran selectividad y un alto rendimiento, y que satisfaga la seguridad y el rendimiento económico.

Los presentes inventores han encontrado un catalizador y un método de reacción muy ventajosos para producir un derivado halogenado del éster de ácido acrílico deseado a partir de materiales económicos y fácilmente disponibles mediante un compuesto intermedio nuevo y útil, y han logrado la presente invención.

Es decir, la presente invención y sus realizaciones son como se definen en las reivindicaciones.

35 Según la presente invención, es posible obtener un derivado éster de ácido acrílico halogenado deseado de un material barato y fácilmente disponible mediante un compuesto intermedio nuevo y útil con una elevada relación de conversión, una gran selectividad y un alto rendimiento.

Los términos en esta memoria se definen a continuación.

40 Un "grupo alquilo" significa un grupo hidrocarburo saturado monovalente lineal o ramificado. El número de átomos de carbono en el grupo alquilo es preferiblemente de 1 a 20, más preferiblemente de 1 a 15, más preferiblemente de 1 a 12, en especial preferiblemente de 1 a 6. El grupo alquilo puede ser, por ejemplo, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo sec-butilo, un grupo terc-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo isopentilo, un grupo neopentilo, un grupo terc-pentilo, un grupo 1-etilpropilo, un grupo n-hexilo, un grupo isohexilo o un grupo neohexilo.

45 El "grupo alquilo" puede ser un grupo hidrocarburo saturado monovalente que tiene parcialmente una estructura cíclica. Puede ser, por ejemplo, un grupo cicloalquilalquilo.

50 Un "grupo cicloalquilo" significa un grupo hidrocarburo saturado monovalente cíclico. El número de átomos de carbono en el grupo cicloalquilo es preferiblemente de 3 a 20, más preferiblemente de 3 a 15, más preferiblemente de 3 a 12, en especial preferiblemente de 3 a 6. El número de la estructura cíclica en el grupo cicloalquilo puede ser uno o más. En el caso en el que el grupo cicloalquilo tenga dos o más estructuras cíclicas, puede ser un grupo que

tenga una estructura policíclica condensada, una estructura cíclica con puente o una estructura espirocíclica. El grupo cicloalquilo puede ser, por ejemplo, un grupo ciclopropilo, un grupo ciclobutilo, un grupo ciclopentilo o un grupo ciclohexilo.

5 Un "grupo alqueno" significa un grupo que tiene un enlace simple carbono-carbono opcional en el grupo alquilo anterior (excluyendo un grupo metilo) convertido en un doble enlace carbono-carbono. El número de átomos de carbono en el grupo alqueno es preferiblemente de 2 a 20, más preferiblemente de 2 a 15, más preferiblemente de 2 a 12, en especial preferiblemente de 2 a 6. El grupo alqueno puede ser, por ejemplo, un grupo etenilo, un grupo 1-propenilo, un grupo 2-propenilo, un grupo 1-metil-1-etenilo, un grupo 1-butenilo, un grupo 2-butenilo, un grupo 3-butenilo, un grupo 2-metil-1-propenilo, un grupo 2-metil-2-propenilo, un grupo 1-etilenilo, un grupo 1-metil-1-propenilo, un grupo 1-metil-2-propenilo, un grupo 1-pentenilo o un grupo 1-hexenilo.

15 Un "grupo cicloalqueno" significa un grupo que tiene un enlace simple carbono-carbono opcional en el grupo cicloalquilo anterior convertido en un doble enlace carbono-carbono. El número de la estructura cíclica en el grupo cicloalqueno puede ser uno o más. En el caso en que el grupo cicloalqueno tenga dos o más estructuras cíclicas, puede ser un grupo que tenga una estructura policíclica condensada, una estructura cíclica con puente o una estructura espirocíclica. El número de átomos de carbono en el grupo cicloalqueno es de 3 a 20, preferiblemente de 3 a 15, más preferiblemente de 3 a 12, más preferiblemente de 3 a 6. El grupo cicloalqueno puede ser, por ejemplo, un grupo 1-ciclopentenilo, un grupo 2-ciclopentenilo, un grupo 3-ciclopentenilo, un grupo 1-metil-2-ciclopentenilo, un grupo 1-ciclohexenilo, un grupo 2-ciclohexenilo o un grupo 3-ciclohexenilo.

20 Un "grupo alquino" significa un grupo que tiene un enlace simple carbono-carbono opcional en el grupo alquilo anterior (excluido un grupo metilo) convertido en un triple enlace carbono-carbono. El número de átomos de carbono en el grupo alquino es preferiblemente de 2 a 20, más preferiblemente de 2 a 15, más preferiblemente de 2 a 12, en especial preferiblemente de 2 a 6. El grupo alquino puede ser, por ejemplo, un grupo etinilo, un grupo 1-propinilo, un grupo 2-propinilo, un grupo 1-butinilo, un grupo 2-butinilo, un grupo 3-butinilo, un grupo 1-metil-2-propinilo, un grupo 1-pentinilo o un grupo 1-hexinilo.

25 Un "grupo alcoxi" significa un grupo que tiene un átomo de oxígeno etérico (-O-) unido al átomo de carbono terminal de un grupo alquilo. El grupo alcoxi es preferiblemente lineal o ramificado. El número de átomos de carbono en el grupo alcoxi es preferiblemente de 1 a 20, más preferiblemente de 1 a 15, más preferiblemente de 1 a 12, en especial preferiblemente de 1 a 6. El grupo alcoxi puede ser, por ejemplo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo n-propoxi, un grupo isopropoxi, un grupo n-butoxi, un grupo isobutoxi, un grupo sec-butoxi, un grupo terc-butoxi, un grupo n-pentiloxi o un grupo n-hexiloxi.

30 Un "grupo arilo" significa un grupo hidrocarburo aromático monocíclico, bicíclico o superior. El número de átomos de carbono en el grupo arilo es preferiblemente de 6 a 22, más preferiblemente de 6 a 18, más preferiblemente de 6 a 14, en especial preferiblemente de 6 a 10. El grupo arilo puede ser, por ejemplo, un grupo fenilo, un grupo o-, p- o m-tolilo, un grupo naftilo, un grupo fenantrenilo, un grupo antraceno o un grupo fluorenilo.

35 Un "grupo heteroarilo" significa un grupo aromático que contiene al menos un heteroátomo. El heteroátomo es preferiblemente un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o un átomo de nitrógeno. El número de átomos de carbono en el grupo heteroarilo es de 3 a 21, preferiblemente de 3 a 17, más preferiblemente de 3 a 13, más preferiblemente de 3 a 9. El grupo heteroarilo puede ser, por ejemplo, un grupo piridilo, un grupo pirimidinilo, un grupo piridazinilo, un grupo pirazinilo, un grupo tienilo, un grupo furilo, un grupo pirrolilo, un grupo pirazolilo, un grupo triazolilo, un grupo imidazolilo, un grupo tiazolilo, un grupo oxazolilo, un grupo indolilo o un grupo quinolilo.

40 Un "grupo ariloxi" significa un grupo que tiene un átomo de oxígeno etérico (-O-) unido al terminal del grupo arilo anterior. El número de átomos de carbono en el grupo ariloxi es preferiblemente de 7 a 23, más preferiblemente de 7 a 19, más preferiblemente de 7 a 15, en particular preferiblemente de 7 a 11. El grupo ariloxi puede ser, por ejemplo, un grupo fenoxi.

45 Un "grupo alquiltio" significa un grupo que tiene el grupo alquilo anterior unido a través de un átomo de azufre. El número de átomos de carbono en el grupo alquiltio es preferiblemente de 1 a 20, más preferiblemente de 1 a 15, más preferiblemente de 1 a 12, especialmente preferiblemente de 1 a 6. El grupo alquiltio puede ser, por ejemplo, un grupo metanotio, un grupo etanotio, un grupo n-propanotio, un grupo isopropanotio, un grupo n-butanotio, un grupo isobutanotio, un grupo s-butanotio, un grupo t-butanotio, un grupo n-pentanotio o un grupo n-hexanotio.

50 Un "grupo monoalquilamino" significa un grupo que tiene un átomo de hidrógeno en un grupo amino (-NH₂) sustituido por el grupo alquilo anterior. Un "grupo dialquilamino" significa dos átomos de hidrógeno en un grupo amino sustituido por los grupos alquilo anteriores. El número de átomos de carbono en el grupo monoalquilamino es preferiblemente de 1 a 20, más preferiblemente de 1 a 15, más preferiblemente de 1 a 12, en especial preferiblemente de 1 a 8. El número de átomos de carbono en el grupo dialquilamino es preferiblemente de 2 a 20, más preferiblemente de 2 a 15, más preferiblemente de 2 a 12, en especial preferiblemente de 2 a 8. El grupo monoalquilamino puede ser, por ejemplo, un grupo metilamino, un grupo etilamino, un grupo n-propilamino, un grupo isopropilamino, un grupo t-butilamino, un grupo n-pentilamino o un grupo n-hexilamino. El grupo dialquilamino puede ser, por ejemplo, un grupo N,N-dimetilamino o un grupo N,N-dietilamino.

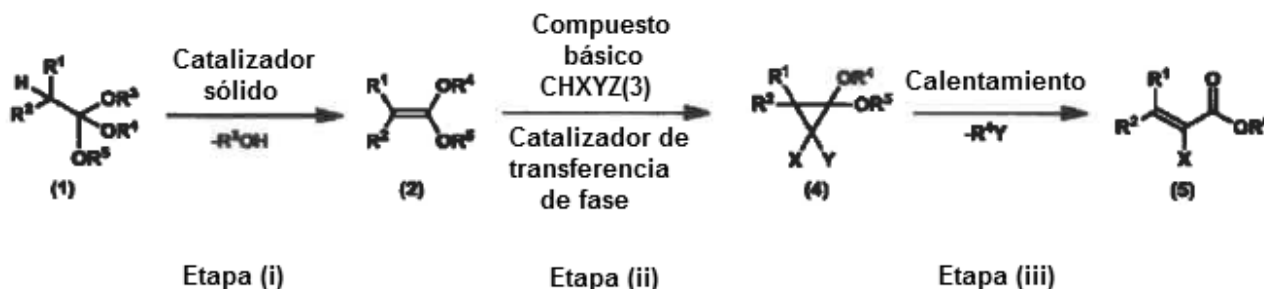
Un "grupo monoarilamino" significa un grupo que tiene un átomo de hidrógeno en un grupo amino sustituido por el grupo arilo anterior. Un "grupo diarilamino" significa un grupo que tiene dos átomos de hidrógeno en un grupo amino sustituido por los grupos arilo anteriores. El número de átomos de carbono en el grupo monoarilamino es preferiblemente de 6 a 22, más preferiblemente de 6 a 18, más preferiblemente de 6 a 14, en particular preferiblemente de 6 a 10. El número de átomos de carbono en el grupo diarilamino es preferiblemente de 12 a 24, más preferiblemente de 12 a 20, más preferiblemente de 12 a 16. El grupo monoarilamino puede ser, por ejemplo, un grupo fenilamino, y el grupo diarilamino puede ser, por ejemplo, un grupo difenilamino.

Un "grupo heterociclilo" significa un grupo heterocíclico monovalente saturado o insaturado que contiene al menos un heteroátomo. El heteroátomo es preferiblemente un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o un átomo de nitrógeno. El número de átomos de carbono en el grupo heterociclilo es preferiblemente de 3 a 21, más preferiblemente de 3 a 17, más preferiblemente de 3 a 13, en especial preferiblemente de 3 a 9. El grupo heterociclilo puede ser, por ejemplo, un grupo azepanilo, un grupo pirrolidinilo, un grupo piperidinilo, un grupo piperazinilo, un grupo morfolinilo o un grupo tetrahidrofurilo.

Un "átomo de halógeno" es preferiblemente un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo o un átomo de yodo, en particular preferiblemente un átomo de flúor o un átomo de cloro.

El átomo de hidrógeno unido a un átomo de carbono en cada uno de los grupos anteriores puede estar sustituido por un sustituyente. Un grupo de este tipo sustituido por un sustituyente se referirá como un grupo que tiene un sustituyente. El sustituyente puede ser, por ejemplo, un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alcoxi, un grupo arilo, un grupo alquiltio, un grupo nitro, un grupo amino, un grupo carboxi, un grupo cicloalquilo, un grupo hidroxilo, un átomo de halógeno, un grupo ciano, un grupo fenilo o un grupo heterociclilo.

Ahora, el método de producción de la presente invención se describirá en detalle a continuación. El concepto del método de producción de la presente invención se representa de la forma siguiente.



[Etapa (i)]

La etapa (i) es una etapa para someter un compuesto representado por la fórmula (1) anterior y que tiene un punto de ebullición de 500°C como máximo (en lo sucesivo, a veces denominado "éster de ácido ortocarboxílico (1)") para la reacción de eliminación de R³OH en fase de vapor en presencia de un catalizador sólido para producir un derivado de eteno representado por la fórmula anterior (2) (en lo sucesivo, algunas veces denominado simplemente "derivado de eteno (2)").

En el éster de ácido ortocarboxílico (1) como un material en la etapa (i), cada uno de R¹ y R², que son independientes entre sí, es un átomo de hidrógeno o un grupo monovalente que contiene esencialmente un átomo de carbono.

Concretamente, cada uno de R¹ y R², que son independientes entre sí, es preferiblemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alquenilo, un grupo cicloalquenilo, un grupo alquinilo, un grupo alcoxi, un grupo arilo, un grupo heteroarilo, un grupo ariloxi, un grupo arilalquilo, un grupo alquiltio, un grupo monoalquilamino, un grupo dialquilamino, un grupo monoarilamino, un grupo diarilamino, un grupo heterociclilo, un grupo alquilo que tiene un sustituyente, un grupo alquenilo que tiene un sustituyente, un grupo cicloalquenilo que tiene un sustituyente, un grupo alquinilo que tiene un sustituyente, un grupo alcoxi que tiene un sustituyente, un grupo arilo que tiene un sustituyente, un grupo heteroarilo que tiene un sustituyente, un grupo ariloxi que tiene un sustituyente, un grupo arilalquilo que tiene un sustituyente, un grupo alquiltio que tiene un sustituyente, un grupo monoalquilamino que tiene un sustituyente, un grupo dialquilamino que tiene un sustituyente, un grupo monoarilamino que tiene un sustituyente, un grupo diarilamino que tiene un sustituyente o un grupo heterociclilo que tiene un sustituyente. Cada uno de R¹ y R², que son independientes entre sí, es más preferiblemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo arilo, un grupo ariloxi, un grupo alquilo que tiene un sustituyente, un grupo cicloalquilo que tiene un sustituyente, un grupo alcoxi que tiene un sustituyente o un grupo arilo que tiene un sustituyente.

De otra manera, R¹ y R² juntos pueden formar un anillo. En un caso donde R¹ y R² forman un anillo, por ejemplo, R¹ y R² forman, junto con el átomo de carbono al que están unidos, un grupo cicloalquilo tal como un grupo

ciclohexilo o un grupo cicloalquilo que tiene un sustituyente, tal como un grupo ciclohexilo sustituido por un grupo alquilo.

R^3 es un grupo monovalente capaz de ser desorbido por la reacción de eliminación de R^3OH . R^3 es en concreto específicamente un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alquenilo, un grupo cicloalquenilo, un grupo alquinilo, un grupo arilo, un grupo heteroarilo, un grupo heterociclilo, un grupo alquilo que tiene un sustituyente, un grupo cicloalquilo que tiene un sustituyente, un grupo alquenilo que tiene un sustituyente, un grupo cicloalquenilo que tiene un sustituyente, un grupo alquinilo que tiene un sustituyente, un grupo arilo que tiene un sustituyente, un grupo heteroarilo que tiene un sustituyente, un grupo arilalquilo que tiene un sustituyente o un grupo heterociclilo que tiene un sustituyente.

R^3 es más preferiblemente un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo arilo, un grupo alquilo que tiene un sustituyente, un grupo cicloalquilo que tiene un sustituyente o un grupo arilo que tiene un sustituyente.

Cada uno de R^4 y R^5 , que son independientes entre sí, es un átomo de hidrógeno o un grupo monovalente que contiene esencialmente un átomo de carbono, y en concreto es preferiblemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alquenilo, un cicloalquenilo grupo, un grupo alquinilo, un grupo arilo, un grupo heteroarilo, un grupo heterociclilo, un grupo alquilo que tiene un sustituyente, un grupo cicloalquilo que tiene un sustituyente, un grupo alquenilo que tiene un sustituyente, un grupo cicloalquenilo que tiene un sustituyente, un grupo alquinilo que tiene un sustituyente un sustituyente, un grupo arilo que tiene un sustituyente, un grupo heteroarilo que tiene un sustituyente, un grupo arilalquilo que tiene un sustituyente o un grupo heterociclilo que tiene un sustituyente. Cada uno de R^4 y R^5 es más preferiblemente un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo arilo, un grupo alquilo que tiene un sustituyente, un grupo cicloalquilo que tiene un sustituyente o un grupo arilo que tiene un sustituyente.

El sustituyente en el éster del ácido ortocarboxílico (1) debe seleccionarse de modo que el punto de ebullición del éster del ácido ortocarboxílico (1) se encuentre dentro del intervalo anterior.

El éster de ácido ortocarboxílico (1) se puede preparar por un método conocido o un método similar según un método convencional en química orgánica. El ortoacetato de trimetilo, que es un ejemplo representativo, está disponible en el mercado y es muy fácil de obtener.

Dado que la reacción de la etapa (i) se lleva a cabo en fase de vapor, el punto de ebullición del éster del ácido ortocarboxílico (1) es preferiblemente una temperatura a la cual el éster del ácido ortocarboxílico (1) se vaporiza a la temperatura de reacción bajo la presión de reacción. El punto de ebullición de aquí en adelante significa un punto de ebullición a 1 atm (presión absoluta).

El punto de ebullición del éster del ácido ortocarboxílico (1) es 500°C como máximo, preferiblemente 450°C como máximo, más preferiblemente 400°C como máximo. Además, el punto de ebullición del éster del ácido ortocarboxílico (1) es preferiblemente al menos 0°C, más preferiblemente al menos 20°C, más preferiblemente al menos 50°C en vista de la eficiencia de manipulación.

El catalizador sólido usado en la reacción de la etapa (i) es un catalizador que acelera la reacción de eliminación de R^3OH del compuesto representado por la fórmula (1).

El catalizador sólido es un catalizador de óxido metálico.

El catalizador de óxido metálico significa un catalizador que contiene óxido metálico, y es preferiblemente sílice, alúmina, dióxido de circonio, óxido de titanio, óxido de tungsteno, óxido de magnesio, óxido de vanadio, óxido de cromo, óxido de manganeso, óxido de hierro, óxido de níquel, óxido de cobalto, óxido de cobre, óxido de zinc, óxido de molibdeno, óxido de estaño, óxido de calcio, zeolita o una mezcla de los mismos. El catalizador de óxido metálico puede ser sílice-alúmina, sílice-magnesia, sílice-anhídrido bórico, alúmina-anhídrido bórico, sílice-dióxido de titanio o sílice-dióxido de circonio en una relación molar opcional, o un óxido metálico compuesto con un tamiz molecular o similar, o una mezcla de los mismos.

El catalizador de óxido metálico es más preferiblemente un catalizador que contiene al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en dióxido de circonio, alúmina, zeolita y óxido de zinc. En tal caso, el contenido de al menos un óxido metálico seleccionado del grupo que consiste en dióxido de circonio, alúmina y óxido de zinc en el catalizador de óxido metálico es preferiblemente al menos 50% en masa, más preferiblemente al menos 60% en masa, más preferiblemente al menos 70% en masa referido al catalizador de óxido metálico.

Entre los óxidos metálicos, la zeolita es preferiblemente zeolita A, zeolita L, zeolita X, zeolita Y, zeolita MFI representada por ZSM-5, zeolita MWW, zeolita β , mordenita, ferrierita o erionita.

En la reacción de la etapa (i), los catalizadores sólidos se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

La reacción de la etapa (i) se lleva a cabo en fase de vapor. La reacción en fase de vapor puede llevarse a cabo por un método convencional de flujo en fase de vapor. El método de flujo en fase de vapor es un método en el que un

reactor se llena con un catalizador sólido, y se hace que un material vaporizado circule a través de una capa de catalizador para la reacción. Específicamente, se puede mencionar un método de reacción tal como un método de flujo en lecho fijo, un método de circulación en lecho fijo o un método de flujo en lecho fluidizado, y en la presente invención, cualquiera de estos métodos de reacción puede ser aplicable.

- 5 Por ejemplo, en el método de flujo en fase de vapor, se hace que un material vaporizado fluya a través de la capa de catalizador, y se puede hacer que el material fluya solo o junto con un gas portador. El gas portador no está especialmente limitado, y es preferiblemente un gas inerte tal como un gas nitrógeno, un gas helio o un gas argón o una de sus mezclas. En el caso de que se use el gas portador, la cantidad del gas portador es preferiblemente mayor que 0 y como máximo 20 equivalentes molares, más preferiblemente mayor que 0 y como máximo 10 equivalentes molares por 1 mol del éster de ácido ortocarboxílico (1).

La presión de reacción no está especialmente limitada, y la reacción se puede llevar a cabo a presión elevada, presión normal o presión reducida. La presión de reacción es preferiblemente de presión normal a presión ligeramente elevada, por lo que la operación será fácil.

Si se desea, se puede usar un material de relleno como un mezclador estático o anillos Raschig.

- 15 El método de calentamiento del reactor no está especialmente limitado, y se prefiere un método de calentamiento mediante un aceite de transferencia de calor, una sal fundida, un calentador eléctrico o arena. La temperatura de reacción en la etapa (i) es preferiblemente de 100 a 500°C, más preferiblemente de 120 a 450°C, más preferiblemente de 150 a 400°C.

- 20 El tiempo de reacción en la etapa (i) corresponde a un tiempo durante el cual el éster de ácido ortocarboxílico (1) está en contacto con el catalizador sólido (en lo sucesivo denominado "tiempo de contacto"). El tiempo de contacto es preferiblemente de 0,1 a 60 segundos, más preferiblemente de 1 a 30 segundos. En general, si el tiempo de contacto es corto, la relación de conversión tiende a disminuir, y si es largo, tienden a formarse subproductos, o impurezas como un carburo se unen a la superficie del catalizador para reducir la actividad catalítica. El tiempo de contacto óptimo depende de la temperatura de reacción. Por ejemplo, si la temperatura de reacción es de 100°C y el tiempo de contacto es extremadamente corto, la reacción puede no proceder sustancialmente en algunos casos, y si la temperatura de reacción es de 500°C y el tiempo de contacto es extremadamente largo, pueden formarse subproductos, o alquitrán o aceite por lo que se bloquea el reactor.

- 25 La etapa (i) es una etapa para llevar a cabo la producción del derivado de eteno (2) que ha sido difícil, mediante una reacción en fase de vapor que es muy ventajosa en vista de la eficiencia de manipulación y la productividad, mediante el uso de un catalizador sólido.

- 30 Dado que la reacción de la etapa (i) es una reacción en fase de vapor, la producción se puede llevar a cabo de manera continua, por ejemplo, mediante un método de reacción tal que el material se le hace circular a través de un reactor tubular, y la reacción de la etapa (i) es muy excelente en productividad en comparación con un método convencional de producción por lotes. Además, dado que la reacción se lleva a cabo en fase de vapor, el producto formado puede separarse muy fácilmente. Además, la etapa (i) se lleva a cabo de manera muy segura, está menos limitada en el aparato de reacción y es muy ventajosa industrialmente ya que no se formará cloruro de hidrógeno muy corrosivo o similar.

- 35 Mediante la reacción de la etapa (i) de la presente invención, un derivado de eteno (2) en donde R⁴ y R⁵ son metilo, que ha sido difícil de producir industrial y económicamente por un método convencional, puede obtenerse fácilmente con un alto rendimiento.

El derivado de eteno (2) obtenido en la etapa (i) es útil como compuesto intermediario sintético de varios productos químicos. En la presente invención, la siguiente etapa (ii) se lleva a cabo preferiblemente usando el derivado de eteno (2) obtenido para obtener el éster de ácido acrílico halogenado deseado.

[Etapa (ii)]

- 45 La etapa (ii) es una etapa de hacer reaccionar el derivado de eteno (2) obtenido en la etapa (i) con un metano halogenado representado por la fórmula anterior (3) (en lo sucesivo, a veces se denomina simplemente como "metano halogenado (3)") en presencia de un compuesto básico y un catalizador de transferencia de fase para producir un derivado de ciclopropano representado por la fórmula anterior (4) (en lo sucesivo, algunas veces denominado simplemente "derivado de ciclopropano (4)").

- 50 El derivado de eteno (2) obtenido en la etapa (i) se puede usar para la reacción de la etapa (ii) tal cual sin purificación, o se puede usar después de la purificación. El método de purificación puede ser, por ejemplo, un método conocido tal como extracción con un disolvente, destilación o cristalización. En la purificación, el éster de ácido ortocarboxílico (1) sin reaccionar contenido en el producto en la etapa (i) se puede separar y reciclar en la etapa (i), por lo que la productividad mejorará aún más.

- 55 En la reacción de la etapa (ii), se considera que el metano halogenado (3) utilizado forma un carbeno por la acción

del compuesto básico y se inserta en el doble enlace del derivado de eteno (2).

El metano halogenado (3) puede ser, por ejemplo, preferiblemente cloroformo, diclorofluorometano, clorodifluorometano o trifluorometano.

5 La cantidad de metano halogenado (3) utilizada es preferiblemente al menos 1 vez molar, en particular preferiblemente de 1 a 5 veces molar, especialmente preferiblemente de 1 a 2 veces molar por mol del derivado de eteno (2).

El compuesto básico utilizado en la reacción de la etapa (ii) es un compuesto que acelera una reacción para formar un carbeno a partir del metano halogenado (3).

10 El compuesto básico es preferiblemente un hidróxido de un metal alcalinotérreo o un metal alcalino tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio; un alcóxido metálico tal como metóxido de sodio, etóxido de sodio o t-butóxido de potasio; un hidruro metálico tal como hidruro de sodio; un compuesto de alquil-litio tal como butil-litio; un carbonato metálico tal como carbonato de sodio o carbonato de potasio; o un fosfato ácido metálico o un fosfato metálico tal como fosfato de sodio, fosfato de potasio, fosfato ácido de sodio o fosfato ácido de potasio. El compuesto básico es más preferiblemente un hidróxido de un metal alcalino o de un metal alcalinotérreo, un alcóxido metálico, un carbonato metálico, un fosfato ácido metálico, un fosfato metálico o un hidruro metálico. El compuesto básico es además preferiblemente un hidróxido de un metal alcalino o de un metal alcalinotérreo. Dichos compuestos básicos pueden utilizarse solos o en combinación de dos o más.

20 La cantidad del compuesto básico utilizado para la reacción de la etapa (ii) es una cantidad tal que se forma un carbeno en una cantidad suficiente para la reacción con el compuesto de eteno a partir del metano halogenado (3), y es preferiblemente de 1 a 10 veces molares, más preferiblemente de 1 a 8 veces molares, más preferiblemente de 1 a 6 veces molares por mol del metano halogenado (3).

25 La reacción de la etapa (ii) se lleva a cabo en presencia de un catalizador de transferencia de fase junto con el compuesto básico. El catalizador de transferencia de fase es preferiblemente un compuesto representado por la fórmula $(R^a)_4M^+A^-$ (en donde R^a es independientemente un átomo de hidrógeno o un hidrocarburo C_{1-25} , M es N o P, y A es OH, F, Br, Cl, I, HSO_4 , CN, CH_3SO_3 o $PhCH_2CO_2$, y Ph es un grupo fenilo). Específicamente, puede ser, por ejemplo, una sal que tenga un catión alquilamonio tal como una sal de tetrabutilamonio, una sal de trioctilmetilamonio o una sal de bencildimetiloctadecilamonio o un éter corona. El grupo alquilo es preferiblemente un grupo alquilo lineal C_{1-25} , más preferiblemente un grupo alquilo lineal C_{1-20} . El catalizador de transferencia de fase es preferiblemente una sal de amonio cuaternario tal como bromuro de tetrabutilamonio o cloruro de tetrabutilamonio.

El catalizador de transferencia de fase se puede usar como un catalizador entre las fases de una fase acuosa y una fase orgánica, o se puede usar como un catalizador entre dos fases orgánicas que están separadas, p. ej., un disolvente de clorofluorohidrocarburo y un disolvente de hidrocarburo.

La reacción de la etapa (ii) se lleva a cabo en una fase líquida, preferiblemente en presencia de un disolvente.

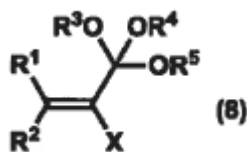
35 El disolvente es preferiblemente agua, un hidrocarburo alifático, un hidrocarburo alifático halogenado, un hidrocarburo aromático o un hidrocarburo aromático halogenado. Los ejemplos de un solvente preferido incluyen benceno, tolueno, xileno, monoclorobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno, éteres de petróleo, pentano, hexano, ciclohexano, heptano, octano, nonano, decano, undecano, dodecano, tridecano, tetradecano, diclorometano, cloroformo y tetracloruro de carbono. Dichos disolventes pueden usarse solos o en combinación de dos o más.

40 La cantidad de disolvente es preferiblemente de 10 a 1.000% en volumen, más preferiblemente de 50 a 800% en volumen por 100% en volumen del derivado de eteno (2).

45 En la etapa (ii), el orden de introducción del derivado de eteno (2), el metano halogenado (3), el compuesto básico y el catalizador de transferencia de fase en el reactor no está especialmente limitado. Pueden introducirse simultáneamente en el reactor y mezclarse, o el compuesto básico y el catalizador de transferencia de fase se mezclan en el reactor y luego el derivado de eteno (2) y el metano halogenado (3) se introducen sucesiva o simultáneamente.

La temperatura de reacción de la etapa (ii) es preferiblemente de -20°C a $+50^\circ\text{C}$, más preferiblemente de -0°C a $+40^\circ\text{C}$, aún más preferiblemente de 0°C a $+30^\circ\text{C}$. La presión de reacción no está especialmente limitada, y la reacción se puede llevar a cabo bajo cualquier presión elevada, presión normal y presión reducida.

50 En la etapa (ii), además del derivado de ciclopropano (4), se forma un compuesto representado por la siguiente fórmula (8) (en lo sucesivo, a veces denominado "derivado de propeno (8)").

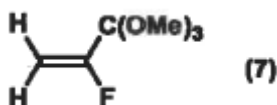


en donde cada uno de R¹ y R², que son independientes entre sí, es un átomo de hidrógeno o un grupo monovalente que contiene esencialmente un átomo de carbono, R³ es un grupo monovalente capaz de ser desorbido por la reacción de eliminación de R³OH, y cada uno de R⁴ y R⁵, que son independientes entre sí, es un átomo de hidrógeno o un grupo monovalente que contiene esencialmente un átomo de carbono.

El derivado de propeno (8) se puede convertir en un éster de ácido acrílico α-halogenado a que es un producto de la etapa (iii) mencionada anteriormente por descomposición en condiciones ácidas en presencia de un disolvente. Por consiguiente, el derivado de propeno (8) puede recuperarse para producir el éster de ácido acrílico halogenado, por lo que el rendimiento y la productividad pueden mejorarse.

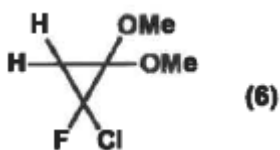
- 10 La reacción de descomposición del derivado de propeno (8) se lleva a cabo preferiblemente en condiciones ácidas, preferiblemente a un pH de 0 a 7, más preferiblemente a un pH de 0 a 5. Las condiciones ácidas se logran preferiblemente mediante la adición de un ácido tal como ácido clorhídrico o ácido sulfúrico al sistema de reacción. El disolvente utilizado para la reacción de descomposición es preferiblemente un alcohol tal como metanol o etanol. Además, la cantidad de disolvente es preferiblemente de 10 a 1.000% en volumen, más preferiblemente de 20 a 800% en volumen por 100% en volumen del derivado de propeno (8). La temperatura de reacción es preferiblemente de -20 a +100°C, más preferiblemente de -10 a +80°C.

Como un derivado de propeno preferido (8), por ejemplo, se puede mencionar un compuesto representado por la siguiente fórmula (7).



- 20 El derivado de ciclopropano (4) obtenido en la etapa (ii) es útil como compuesto intermediario de agentes farmacéuticos, polímeros, etc. Especialmente, es útil un derivado de ciclopropano (4) en donde X es un átomo de flúor e Y es un átomo de cloro o un átomo de flúor.

El derivado de ciclopropano (4) puede ser, por ejemplo, un compuesto representado por la siguiente fórmula (6). Aquí, Me representa un grupo metilo (lo mismo se aplica de aquí en adelante).



- 25 [Etapa (iii)]

La etapa (iii) es una etapa para someter el derivado de ciclopropano (4) representado por la fórmula (4) a la reacción de eliminación de R⁴ Y calentándolo en una fase líquida o una fase de vapor para producir un derivado éster de ácido acrílico halogenado representado por la fórmula (5) (en lo sucesivo, a veces denominado simplemente "derivado éster de ácido acrílico halogenado (5)").

El derivado de ciclopropano (4) obtenido en la etapa (ii) se puede usar para la reacción de la etapa (iii) tal cual sin purificación o se puede usar después de la purificación. El método para purificar el derivado de ciclopropano (4) puede ser un método conocido, tal como extracción con un disolvente, destilación o cristalización. En el momento de la purificación, el derivado de eteno sin reaccionar (2) y el metano halogenado (3) contenidos en el derivado de ciclopropano (4) obtenido en la etapa (ii) se pueden separar y reciclar para la etapa (ii).

En la etapa (iii), el derivado de ciclopropano (4) obtenido en la etapa (ii) se calienta en un reactor. La reacción de la etapa (iii) es una reacción de desorción, y un compuesto representado por la fórmula R⁴Y se desorbe. La reacción de la etapa (iii) se puede llevar a cabo en fase de vapor o en fase líquida. La temperatura de reacción de la etapa (iii) es preferiblemente de 80°C a 400°C, más preferiblemente de 100°C a 350°C, más preferiblemente de 120°C a 300°C. La presión de reacción no está especialmente limitada, y la reacción se puede llevar a cabo a presión elevada, presión normal o presión reducida.

En un caso en el que la reacción de la etapa (iii) se lleve a cabo en fase líquida, puede llevarse a cabo en presencia o ausencia de un disolvente, y preferiblemente se lleva a cabo en presencia de un disolvente. En el caso en que se use un disolvente en la etapa (iii), el disolvente es preferiblemente un disolvente estable frente al calor e inerte a la reacción de la etapa (iii). El disolvente puede ser, por ejemplo, preferiblemente un disolvente de hidrocarburo aromático tal como benceno, tolueno o xileno; un disolvente hidrocarburo aromático halogenado tal como monoclorobenceno, diclorobenceno o triclorobenceno, un disolvente de hidrocarburo tal como ciclohexano, heptano, octano, nonano, decano, undecano, dodecano, tridecano o tetradecano; un disolvente alcohólico tal como metanol, etanol o propanol; o un solvente hidrocarburo halogenado tal como cloroformo o tetracloruro de carbono.

La cantidad de disolvente es preferiblemente de 0 a 1.000% en volumen, más preferiblemente de 0 a 800% en volumen por 100% en volumen del derivado de ciclopropano (4).

El derivado éster de ácido acrílico halogenado (5) obtenido en la etapa (iii) se puede purificar por un método conocido, como extracción con un disolvente, destilación o cristalización.

Además, el derivado éster de ácido acrílico halogenado (5) obtenido en la etapa (iii) puede contener un compuesto que se polimeriza fácilmente para formar un polímero durante la reacción de la etapa (iii) o después del aislamiento y la purificación, dependiendo de la estructura. En tal caso, es preferible evitar la polimerización durante la reacción de la etapa (iii) o después del aislamiento y purificación mediante la adición de un inhibidor de la polimerización.

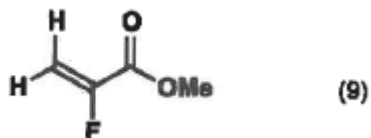
El inhibidor de la polimerización es preferiblemente N-oxil 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, p-benzoquinona, hidroquinona, éter monometílico de hidroquinona, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT), 4-terc-butil-catecol, terc-butilhidroquinona, 2,5-di-terc-butilhidroquinona, 1,2,4-trihidroxibenceno, leucoquinizarina, cloranilo, fenotiazina, Q-1300, Q-1301, disulfuro de tetraetiluram, azufre o similares, más preferiblemente hidroquinona, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) o fenotiazina. Dichos inhibidores de polimerización se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

La cantidad del inhibidor de polimerización es de al menos 10 ppm, preferiblemente de 20 a 50.000 ppm referidos al derivado éster de ácido acrílico halogenado (5) obtenido en la etapa (iii).

La adición del inhibidor de polimerización no está especialmente limitada, y es preferible que el inhibidor de polimerización esté presente en un sistema en el que esté presente el derivado éster de ácido acrílico halogenado (5). Específicamente, es preferible que el inhibidor de la polimerización esté presente en el sistema de reacción, en un recipiente en el momento de la purificación por destilación, en el derivado éster de ácido acrílico halogenado (5) después de la purificación por destilación, o similar. Además, en el momento de la purificación por destilación, mediante combinación del inhibidor de la polimerización y aireación, la autopolimerización del derivado éster de ácido acrílico halogenado (5) en una fase de vapor también se puede suprimir eficazmente. La cantidad de oxígeno introducido en la aireación durante la destilación no está especialmente limitada y es una cantidad tal que no provoque una explosión incluido todo el sistema de destilación.

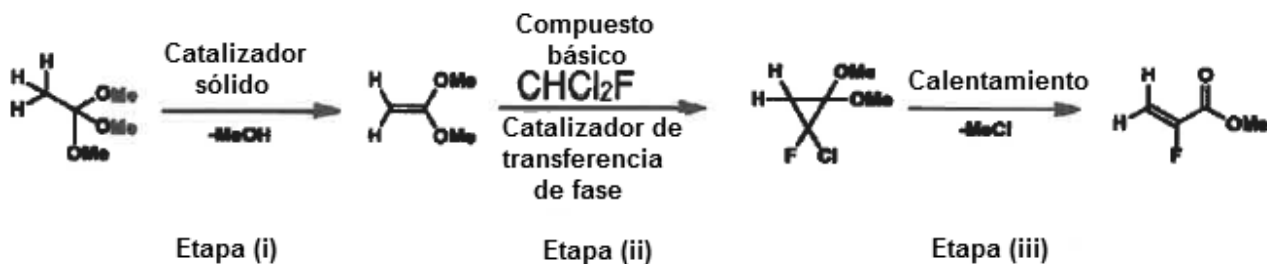
El derivado éster de ácido acrílico halogenado (5) es útil como materiales de agentes farmacéuticos, polímeros, materiales ópticos, composiciones de revestimiento, materiales resistentes a los semiconductores, etc. Especialmente, son útiles los derivados de ácido α -fluoroacrílico, y entre ellos, el α -fluoroacrilato de metilo se utiliza para agentes farmacéuticos y es muy útil como material básico de polímeros y materiales ópticos.

Dicho derivado éster de ácido acrílico halogenado (5) puede ser, por ejemplo, un compuesto representado por la siguiente fórmula (9):



Las etapas anteriores (i) a (iii) se pueden llevar a cabo por separado, sin embargo, es industrialmente ventajoso realizar estas etapas continuamente. Por ejemplo, pueden llevarse a cabo como un proceso continuo de modo que la etapa (i) se lleva a cabo en fase de vapor, el producto formado se enfría y se somete a la etapa (ii) en fase líquida sin purificación, y el producto formado en la etapa (ii) se calienta sin purificación y se somete a la etapa (iii). Al llevar a cabo un proceso continuo de este tipo y además realizar la etapa descrita anteriormente de separación de un producto sin reaccionar y reciclarlo en la etapa anterior, la productividad mejorará más.

Las etapas (i) a (iii) de la presente invención se llevan a cabo preferiblemente usando los siguientes sustratos de reacción. Los productos intermedios y finales obtenidos en las etapas respectivas son compuestos útiles como intermedios de agentes farmacéuticos, polímeros, etc.



Ejemplos

A continuación, la presente invención se describirá con más detalle con referencia a los ejemplos.

Ejemplos 1 a 3

5 Preparación del catalizador

Un tubo de reacción SUS316 con un diámetro interno de 15 mm y una longitud de 300 mm se rellenó con un catalizador cilíndrico de óxido de zinc (área de superficie específica: 39 m²/g, "N748" fabricado por JGC Catalysts and Chemicals Ltd.) que tiene un diámetro de 4,8 mm y una longitud de 9,8 mm, y está equipado con un calentador eléctrico. El tubo de reacción se calentó de modo que la temperatura de la capa de catalizador fuera de 250°C, y se hizo circular nitrógeno durante 3 horas para secar el catalizador.

10

Etapa (i)

El tubo de reacción se calentó con el calentador eléctrico, de modo que la temperatura de la capa de catalizador sería la identificada en la tabla 1, y la reacción se llevó a cabo circulando como material ortoacetato de etilo en las condiciones que se muestran en la tabla 1. El líquido en bruto descargado de la salida del tubo de reacción se recogió mediante una trampa fría a 0°C y se analizó por cromatografía de gases para realizar un análisis de la composición del producto de reacción. Los resultados se muestran en la tabla 1.

15

Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Temperatura de reacción (° C)	250	300	350
Relación de aporte de material (relación molar) (Ortoacetato de trimetilo/N ₂)	1/2	1/2	1/2
Tiempo de contacto (s)	5	5	5
Relación de conversión de ortoacetato de trimetilo (%)	33,9	61,5	72,1
Selectividad del 1,1-dimetoxieteno (%)	84,7	84,0	64,4

Además, por destilación a presión normal usando una columna rellena, se obtiene 1,1-dimetoxieteno como un líquido incoloro.

20

Se muestran a continuación los datos de ¹H-RMN de 1,1-dimetoxietano.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃), δ ppm; 2,91 (s, 2H), 3.41 (s, 6H)

Ejemplos 4 a 6

Se llevó a cabo la misma operación que en el ejemplo 2, excepto para el catalizador. Los resultados se muestran en la tabla 2.

25

Tabla 2

	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Catalizador	Catalizador 1	Catalizador 2	Catalizador 3
Relación conversión de ortoacetato de trimetilo (%)	19,1	30,6	52,2
Selectividad del 1,1-dimetoxieteno (%)	77,1	68,1	61,7

Catalizador 1: α -alúmina esférica ("HD ball" fabricada por Nikkato)

Catalizador 2: alúmina y cilíndrica ("Selexsorb COS" fabricado por N.E. CHEMCAT CORPORATION)

Catalizador 3: 5% de óxido de zinc-óxido de circonio (fabricado por N.E. CHEMCAT CORPORATION)

Ejemplo 7 Etapa (ii)

En un matraz de 300 ml, se mezclaron 20 g de 1,1-dimetoxieteno, 0,1 g de bromuro de tetrabutilamonio, 80 g de una solución acuosa de hidróxido potásico al 48% y 40 g de hexano, se enfriaron a 5°C y se agitaron, y se alimentaron en continuo 32 g de diclorofluorometano de modo que la temperatura de reacción no excediera los 10°C. Una vez completada la alimentación de diclorofluorometano, se confirmó la desaparición de 1,1-dimetoxieteno por cromatografía de gases y a continuación se agregaron 40 g de agua destilada para separar la mezcla de reacción en dos capas. El contenido de 1-cloro-1-fluoro-2,2-dimetoxiciclopropano contenido en el líquido bruto fue de 29 g por ¹H-RMN (determinación cuantitativa por método normalizado interno). El rendimiento fue del 83,6%.

Se muestran a continuación los datos de ¹H-RMN y ¹⁹F-RMN de 1-cloro-1-fluoro-2,2-dimetoxiciclopropano.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃), δ ppm; 1,51 (dd, 1H), 1,74 (dd, 1H), 3,47 (s, 3H), 3,49 (s, 3H).

¹⁹F-RMN (400 MHz, CDCl₃), ppm δ ; -147,35 (dd, 1F).

Además, el contenido de 2-fluoro-3,3,3-trimetoxi-1-propeno fue de 1,7 g por ¹H-RMN (determinación cuantitativa por método normalizado interno). El rendimiento fue de 5,0%.

Se muestran a continuación los datos de ¹H-RMN y ¹⁹F-RMN de 2-fluoro-3,3,3-trimetoxi-1-propeno.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃), δ ppm; 3,22 (s, 9H), 5,22 (dd, 1H), 6,92 (dd, 1H).

¹⁹F-RMN (400 MHz, CDCl₃), ppm δ ; -126,09 (dd, 1F).

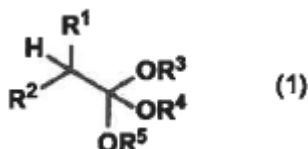
Ejemplo 8 Etapa (iii)

En un matraz de tres bocas de 100 ml conectado con un receptor (enfriado a 0°C, se agregaron 0,5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) como inhibidor de polimerización inicialmente) para la destilación de la reacción, se colocan 0,5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) y 100 ml de 1,2,4-triclorobenceno, y la presión se reduce a un grado de vacío de 360 torr. El matraz se calienta a 145°C, se inicia la adición gota a gota de 45 g del líquido en bruto de la capa orgánica preparado en el ejemplo 7, y se continúa la adición gota a gota a un ritmo para mantener la temperatura interna de 145°C. El α -fluoroacrilato de metilo formado se recoge en el receptor. El contenido de α -fluoroacrilato de metilo contenido en el líquido en bruto recogido en el receptor es de 10 g por ¹H-RMN (determinación cuantitativa por método normalizado interno). El rendimiento es del 94,6%.

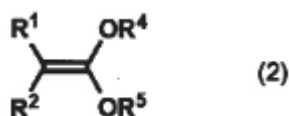
El método para producir un derivado halogenado de ácido acrílico de la presente invención es un método para producir un derivado halogenado de ácido acrílico como producto final con un alto índice de conversión, una gran selectividad y un alto rendimiento a partir de un derivado de ácido ortocarboxílico fácilmente disponible como material, y es muy útil industrialmente. Además, los productos intermedios y finales producidos por el método para producir un derivado de ácido acrílico halogenado de la presente invención son compuestos útiles como intermedios de agentes farmacéuticos, polímeros, etc.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un derivado de eteno representado por la siguiente fórmula (2), que comprende someter un compuesto representado por la siguiente fórmula (1) y que tiene un punto de ebullición de como máximo 500°C a la reacción de eliminación de R³OH en fase de vapor en presencia de un catalizador sólido, en donde la reacción en la fase vapor se lleva a cabo por un método de flujo en fase de vapor, en el que un reactor está relleno con un catalizador sólido y el material vaporizado se prepara para que circule a través de la capa de catalizador para la reacción:



- 10 en donde cada uno de R¹ y R², que son independientes entre sí, son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo monovalente que contiene esencialmente un átomo de carbono, o R¹ y R² juntos forman un anillo, R³ es un grupo monovalente capaz de ser desorbido por la reacción de eliminación de R³OH, y cada uno de R⁴ y R⁵, que son independientes entre sí, es un átomo de hidrógeno o un grupo monovalente que contiene esencialmente un átomo de carbono;



15

en donde R¹, R², R⁴ y R⁵ son como se han definido anteriormente, y

en donde el catalizador sólido es un catalizador de óxido metálico.

2. El método para producir un derivado de eteno según la reivindicación 1, en donde cada uno de R¹ y R², que son independientes entre sí, es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxilo, un grupo arilo, un grupo ariloxi, un grupo alquilo que tiene un sustituyente, un grupo cicloalquilo que tiene un sustituyente, un grupo alcoxilo que tiene un sustituyente, un grupo arilo que tiene un sustituyente, o un grupo ariloxi que tiene un sustituyente, y cada uno de R³, R⁴ y R⁵, que son independientes entre sí, es un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo arilo, un grupo alquilo que tiene un sustituyente, un grupo cicloalquilo que tiene un sustituyente, o un grupo arilo que tiene un sustituyente.
- 25 3. El método para producir un derivado de eteno según la reivindicación 1 o 2, en donde la temperatura de reacción es de 100 a 500°C.

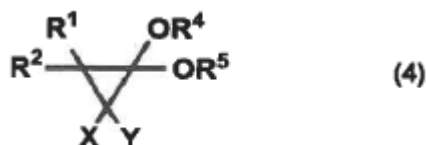
4. El método para producir un derivado de eteno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el catalizador de óxido metálico es un catalizador que contiene al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en dióxido de circonio, alúmina, zeolita y óxido de cinc.

- 30 5. Un método para producir un derivado de ciclopropano representado por la siguiente fórmula (4), que comprende producir el derivado de eteno representado por la fórmula anterior (2) mediante el método de producción que se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, y haciendo reaccionar el derivado de eteno y un compuesto representado por la siguiente fórmula (3) en presencia de un compuesto básico y un catalizador de transferencia de fase:

35



en donde cada uno de X, Y y Z, que son independientes entre sí, es un átomo de halógeno;



en donde R¹, R², R⁴, R⁵, X e Y son como se han definido anteriormente.

6. El método para producir un derivado de ciclopropano según la reivindicación 5, en donde el compuesto básico es

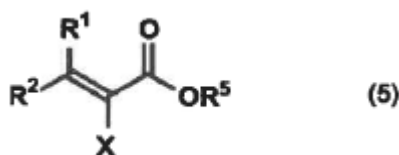
al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en un hidróxido de metal alcalino, un alcóxido de metal alcalino, un hidruro de metal alcalino y un alquil-litio.

7. El método para producir un derivado de ciclopropano según la reivindicación 5 o 6, en el donde el catalizador de transferencia de fase es una sal de amonio cuaternario.

5 8. El método para producir un derivado de ciclopropano según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en donde X es un átomo de flúor, e Y es un átomo de cloro o un átomo de flúor.

9. Un método para producir un derivado éster de ácido acrílico halogenado representado por la siguiente fórmula (5), que comprende producir el derivado de ciclopropano representado por la fórmula (4) anterior mediante el método de producción definido en cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, y someter el derivado de ciclopropano a la reacción

10 de eliminación de R⁴Y calentándolo en una fase líquida o en una fase de vapor:

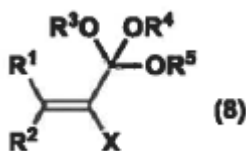


en donde R¹, R², R⁵ y X son como se han definido anteriormente.

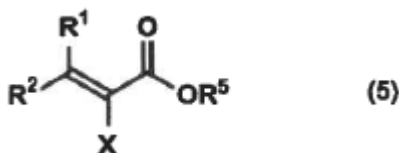
10. El método para producir un derivado éster de ácido acrílico halogenado según la reivindicación 9, en donde X es un átomo de flúor.

11. El método para producir un derivado éster de ácido acrílico halogenado según la reivindicación 9 o 10, en donde la temperatura de la reacción de eliminación de R⁴Y es de 80 a 400°C.

12. Un método para producir un derivado éster de ácido acrílico halogenado representado por la siguiente fórmula (5), que comprende producir el derivado de ciclopropano representado por la fórmula (4) anterior y un derivado de propeno representado por la siguiente fórmula (8) por método de producción como se define en cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, separar el derivado de ciclopropano y el derivado de propeno, y descomponer el derivado de propeno separado en condiciones ácidas:



25 en donde cada uno de R¹ y R², que son independientes entre sí, es un átomo de hidrógeno o un grupo monovalente que contiene esencialmente un átomo de carbono, R³ es un grupo monovalente capaz de ser desorbido por la reacción de eliminación de R³OH, y cada uno de R⁴ y R⁵ que son independientes entre sí, es un átomo de hidrógeno o un grupo monovalente que contiene esencialmente un átomo de carbono;



30

en donde R¹, R², R⁵ y X son como se han definido anteriormente.

13. El método para producir un derivado éster de ácido acrílico halogenado según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en donde la producción del derivado éster de ácido acrílico halogenado representado por la fórmula (5) se lleva a cabo en presencia de un inhibidor de polimerización.

35 14. El método para producir un derivado éster de ácido acrílico halogenado según la reivindicación 13 en donde la cantidad del inhibidor de polimerización es al menos 10 ppm en base al derivado éster de ácido acrílico halogenado.