

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 714 899**

51 Int. Cl.:

C07C 45/75 (2006.01)

C07C 47/21 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.09.2016** **E 16191892 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2018** **EP 3301084**

54 Título: **Método de producción continuo para 2-metilenos-alcanales**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
30.05.2019

73 Titular/es:

**OXEA GMBH (100.0%)
OBERHAUSEN
OBERHAUSEN, DE**

72 Inventor/es:

**SCHALAPSKI, KURT;
RAHE, JAN-HENRY;
BALZAREK, CHRISTOPH;
MEIER, GREGOR y
STRUTZ, HEINZ**

74 Agente/Representante:

COBO DE LA TORRE, María Victoria

ES 2 714 899 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).

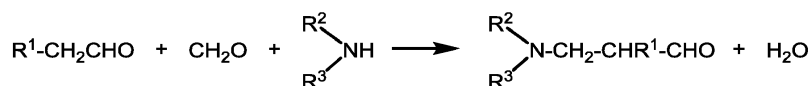
DESCRIPCIÓN

Método de producción continuo para 2-metilenos-alcanales

(0001) La invención presente hace referencia a la producción continua de 2-metilenos-alcanales en un reactor tubular, y en la posición 2 se convierten alcanales no ramificados bajo condiciones de flujo laminares con formaldehído bajo la catálisis ácido-base en presencia de aminas secundarias y ácidos carboxílicos.

(0002) Los 2-metilenos-alcanales son, a causa de su alta funcionalidad, productos intermedios valiosos en la química orgánica industrial. A través de la hidrogenación selectiva del enlace doble, se pueden obtener los 2-metilenos-alcanales, los cuales en la industria de las fragancias tiene una importancia significativa. Otra transformación importante de esta clase de substancia resulta, por ejemplo, mediante la oxidación de la función de aldehídos a ácidos carboxílicos no saturados que en gran medida se usan para la producción de plásticos, aceites lubricantes o auxiliares textiles.

(0003) Es conocido producir los 2-metilenos-alcanales mediante la transformación de n-aldehídos no ramificados con formaldehídos. La transformación se lleva a cabo en presencia de aminas secundarias en forma de una reacción de condensación Mannich, y perdiendo agua forma primeramente una base de Mannich



de la cual se obtiene en la disociación de la amina secundaria finalmente el 2-metileno-alcenal:



(0004) (Método de la Química Orgánica, Houben Weyl, Editorial Georg Thieme, Edición 1954, Tomo VII, Parte 1, páginas 93-94).

(0005) La reacción de condensación puede llevarse a cabo de forma opcional sólo con las clases de sustancias indicadas en el esquema de reacción especificado arriba o también puede ser catalizado añadiendo ácidos u otras bases.

(0006) El documento DE 2855 506 A1 manifiesta una posibilidad para la transformación de alcanales sólo en presencia de cantidades catalíticas de aminas secundarias.

(0007) El documento WO199320034 A1 describe la aldolización de aldehídos C3 hasta C10 en un tanque agitado que funciona de forma continua con una subsiguiente destilación. Se producen acroleínas sustituidas, y como catalizadores adicionales se usan los hidróxidos o los carbonatos.

(0008) Un modo de producción de catálisis ácido-base se manifiesta por ejemplo en el documento DE3744212 A1. En el método descrito en el mismo se transforma una mezcla de C5-alcenal, que se produce durante la hidroformilación de butenos isómeros, dentro de una destilación reactiva con una solución acuosa de formaldehído en presencia de una amina secundaria y un mono-ácido, dicarboxílico o policarboxílico.

(0009) Igual de múltiple que la elección de las posibles condiciones de reacción también lo son los tipos de métodos y tipos de reactores que se pueden emplear para la producción. De este modo, en la literatura de patentes se encuentran tanto procesos discontinuos como también procesos continuos, y la reacción se lleva a cabo, entre otros, en tanques agitadores, en cascadas de tanques agitadores y también en reactores tubulares. Un ejemplo para una transformación, opcionalmente, continua o discontinua en un tanque agitador está indicado en el documento DE 2855 506 A1 mencionado arriba. Una transformación continua en un reactor tubular está descrita, por ejemplo, en el documento DE 199 57 522 A1.

(0010) Otros métodos para la producción de metilenos-alcanos a través de reacciones de Mannich bajo las distintas condiciones de procesos se describen, por ejemplo, en los documentos EP 2 998 248 A1, WO 2014/170223 A1, EP 2 883 859 A1, DE 199 57 522, US 4 263 460 y WO 2013/079614 A1. Además, el documento CN 105 693 491 muestra el desarrollo de reacciones de Mannich bajo condiciones isotérmicas en un sistema de micro canal.

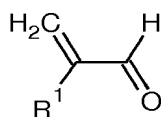
(0011) Para la transformación de los aldehídos empleados con formaldeídos en presencia de un catalizador se usan normalmente tanques agitadores para garantizar una mezcla intensiva de la fase orgánica y de la acuosa. La reacción en tanques agitadores sin embargo, es desventajosa, habida cuenta que el procesamiento de la reacción discontinua, junto a procesos de calentamiento y enfriamiento, muestra también una producción heterogénea de calor de reacción, lo cual puede conducir a resultados de reacción deficientes. Además, el funcionamiento de elementos que se mueven mecánicamente supone normalmente un mantenimiento intensivo y es susceptible a las

reparaciones. Por otro lado, un procedimiento de reacción continuo en un tanque agitador o en una cascada de tanque agitador parece problemático a causa del sistema líquido multifásico, habida cuenta que un rendimiento indeseado unilateral monofásico puede llevar al enriquecimiento de la otra fase, y ello puede conllevar desventajas mediante oscilaciones del tiempo de espera intermedio en relación con la conversión, la selectividad y el rendimiento espacio-tiempo.

(0012) El objetivo de la invención presente consiste en proporcionar un método de producción continuo para 2-metilenos-alcanales que requiere sólo un esfuerzo técnico mínimo de poca intensidad de energía y que se caracteriza por altos rendimientos de espacio-tiempo.

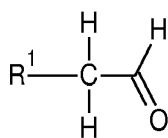
(0013) Este objetivo se cumple mediante un método según la reivindicación 1ª. Configuraciones preferibles del método se reflejan en las reivindicaciones dependientes.

(0014) Conforme a la invención, el objetivo se cumple mediante un método para la producción de 2-metilenos-alcanales de la fórmula I general



Fórmula I,

en la cual R¹ representa un resto alifático, mediante la transformación de alcanales según la fórmula II general



Fórmula II,

con una solución de formaldehído acuosa en presencia de, al menos, una amina secundaria, y al menos, un ácido carboxílico, y los eductos se llevan en un sistema bifásico líquido/líquido a una reacción, y la reacción se lleva a cabo de forma continua dentro de un reactor tubular bajo condiciones de flujo laminares con un número de Reynold mayor o igual a 10 y menor o igual que 2320. Sorprendentemente se ha descubierto que dentro del método continuo en un reactor tubular con un método estrictamente laminar bajo catálisis ácido-base se pueden alcanzar muy altos rendimientos de espacio-tiempo de los 2-metilenos-alcanos deseados. Mediante esto, las instalaciones de producción se pueden dimensionar más pequeñas y se pueden obtener ventajosamente altas cantidades de producto empleando pequeños costes de inversión y de funcionamiento. Este resultado es por ello sorprendente, habida cuenta que en el estado de la técnica las soluciones técnicas resultan ser especialmente preferibles, en las cuales se ajustan grandes interfaces entre la fase acuosa y la fase orgánica. Según las reglas generales de la cinética de reacción han de contribuir grandes superficies de limitación de fases a un alto intercambio de sustancia entre la fase orgánica y la acuosa y en consecuencia lograrse altos rendimientos. Para la obtención de estas grandes interfaces se proponen métodos turbulentos que han de garantizar una mezcla buena constante de la fase orgánica y de la acuosa. Esta buena mezcla está relacionada en el caso de tanques agitados y/o cascadas de tanques agitados, como se mencionó ya arriba, con grandes esfuerzos técnicos y altos costes de funcionamiento. Una consideración equivalente debería ser también válida para reactores tubulares, y aquí también un régimen de flujo turbulento debería contribuir a una interfase más alta, y con ello, a rendimientos más altos. Además, un régimen turbulento normalmente posibilita una evacuación del calor notablemente mejor, lo cual es muy útil para el control de la selectividad de la reacción exotérmica observada. Sin permanecer unido a la teoría, se consigue la obtención de un alto rendimiento espacio-tiempo bajo "sólo" condiciones de flujo laminares, es decir, en una interfase/ superficie de intercambio potencialmente menor en comparación con el método turbulento, especialmente, mediante la catálisis ácido-base empleada conforme a la invención. Aparentemente los ácidos carboxílicos empleados conforme a la invención son capaces de estabilizar las interfases en el sistema bifásico orgánico/ acuoso y contribuir a un alto intercambio de sustancias. Ello podría estar ocasionado parcialmente también mediante el carácter anfífilo de los ácidos carboxílicos, que podría contribuir a una estabilización en una interfase formada por el régimen de flujo laminar. Además, el régimen multifásico de flujo elegido permite una estabilidad suficiente de la temperatura de reacción, lo cual no es evidente en relación con el método estrictamente laminar.

(0015) Los alcanales empleados según la fórmula II pueden ser generalmente aldehídos con un número de carbono C3-C15 (R¹ es un resto de organilo alifático con 1 hasta 13 C-átomos). Los compuestos de partida pueden por ello ser concebidos como aldehídos cortos o intermedios. Especialmente, pueden ser usados aldehídos que se obtienen de la conocida reacción de hidroformilación u oxo-reacción de las correspondientes olefinas reducidas en un átomo de carbono. En esta reacción de hidroformilación, se transforma la olefina empleada con una mezcla de

mónóxido de carbono e hidrógeno en presencia de catalizadores de metal de transición, como catalizadores de cobalto o rodio. La reacción puede llevarse a cabo sin o con compuestos de fósforo orgánico, por ejemplo, fosfina de trifenilo, como ligandos de complejos, y en la literatura técnica se describe en detalle (Enciclopedia Ullmans's de Química Industrial, Edición 5ª, 1985, Editorial VCH, Volumen A1, páginas 326-331; 5ª edición, 1991 Editorial VCH, Volumen A18, páginas 321-327). En la reacción de hidroformilación de las olefinas terminales se produce una mezcla isomérica de alcanales, y junto a los alcanales de la fórmula II general se producen también 2-metilo-

alcanales, así como otros alcanales. Las proporciones relativas de estos isómeros dependen de las condiciones de hidroformilación.

(0016) En los alcanales con 3 hasta 15 átomos de carbono (R^1 es un resto de organilo alifático con 1 hasta 13 C-átomos), que se emplean en el método conforme a la invención, se trata normalmente de productos de hidroformilación de olefinas, por ejemplo, de productos de hidroformilación de la transformación de hexeno-1, hepteno-1, octeno-1, noneno-1, deceno-1, undeceno-1 ó dodeceno-1. Según el método conforme a la invención se pueden transformar aldehídos de una cadena relativamente corta con 3 hasta 5 átomos de carbono en la molécula, como por ejemplo, propilaldehído, n-butiraldehído, n-pentanal o 3-metilo-butanal. Además, también se pueden transformar los aldehídos con altos números-C, como por ejemplo, n-heptanal, n-octanal, n-nonanal, 3,5,5,-trimetilo-hexanal-1, n-decanal, n-undecanal, n-dodecanal o n-tridecanal. Los alcanales a ser empleados tienen que contener, al menos, un alcanal con dos átomos de hidrógeno en el átomo de C-carbono contiguo a la función de carbonilo (2-posición, posición α), para que pueda llegarse a la formación del 2-metileno-alcanal.

(0017) Además se ha descubierto sorprendentemente que se pueden transformar a través del método de arriba también mezclas de alcanal, que comprenden varios eductos-alcanales según la fórmula II o mezclas de distintos alcanales. Así, el método descrito se puede emplear por ejemplo en una mezcla de n-undecanal y 2-metilo-decanal, en el que sólo el n-aldehído reacciona, el aldehído metilo-ramificado se comporta de forma inerte. Especialmente, el método puede usarse también para elevar selectivamente el punto de ebullición de los alcanales con dos átomos de hidrógeno en la posición alfa respecto al grupo de carbonilos mediante la conversión en los correspondientes 2-metileno-alcanales, y éstos se pueden separar a causa de su entonces elevado punto de ebullición más fácilmente de las mezclas. Esto puede ser importante en la separación de una mezcla de 2-metilo-butanal y 3-metilo-butanal. Se dan resultados especialmente buenos con altos rendimientos de espacio-tiempo, sin embargo, en presencia de sólo un educto según la fórmula II en la solución de reacción.

(0018) En la fórmula I y II, R^1 representa un resto alifático. Con ello se hace referencia a restos de hidrógeno carburado lineales, ramificados o cíclicos saturados con un número de carbono de C1-C13. Son posibles sustituciones en la cadena, por ejemplo, con una o varias función(es) de halógeno o uno o varios grupo(s) de hidroxilo.

(0019) La transformación de alcanales según la fórmula general II comprende el llevar a reacción el educto-alcanal bajo la catálisis ácido-base en presencia de una amina secundaria y un ácido carboxílico al correspondiente 2-metileno-alcanal.

(0020) Como solución de formaldehído acuosa se pueden emplear soluciones de formalina, por ejemplo, en una concentración de 20 – 49 % en peso, preferiblemente, de 25 hasta 35 % en peso. Referido a un mol del educto alcanal de la fórmula II se puede usar formaldehído, por ejemplo, en una cantidad estequiométrica. La reacción se puede llevar a cabo, sin embargo, también en un exceso de formaldehído, preferiblemente, hasta 20 % mol, y especialmente, hasta 10 % mol.

(0021) El llevar a reacción se lleva a cabo en presencia de, al menos, una amina secundaria. Como amina secundaria se pueden emplear adecuadamente aquéllas de la fórmula



en la cual, R^2 y R^3 pueden ser iguales o distintas y un resto de alquilo tiene 1 hasta 12, ventajosamente 1 hasta 10, preferiblemente 1 hasta 6 átomos de carbono, que dado el caso, puede sustituirse por uno o varios heteroátomos, preferiblemente, por hidroxilo y/o amina secundaria o terciaria. R^2 y R^3 pueden formar igualmente con el átomo de carbono contiguo también elementos de un anillo que ventajosamente tiene 5 ó 6 elementos, que también puede contener un átomo de nitrógeno o un átomo de oxígeno. De este modo, como aminas secundarias se pueden considerar particularmente: N-metilo-2-hidroxi-etilo-amina, N-etilo-(2-hidroxi-etilo-amina), N-propilo-(2-hidroxi-etilo-amina), N-isopropilo-(2-hidroxi-etilo-amina), N-butilo-(2-hidroxi-etilo-amina), N-butilo secundario-(2-hidroxi-etilo-amina), N-butilo terciario-(2-hidroxi-etilo-amina), N-pentilo-(2-hidroxi-etilo-amina), N-hexilo-(2-hidroxi-etilo-amina), N-heptilo-(2-hidroxi-etilo-amina), N-octilo-(2-hidroxi-etilo-amina), N-nonilo-(2-hidroxi-etilo-amina), N-decilo-(2-hidroxi-etilo-amina); correspondientes aminas sustituidas dos veces mediante un sustituto previamente mencionado igual o distinto; piperidina, morfina, pirrolidina, piperacina, N-metilo-piperacina; N,N'-dimetilo-etileno-diamina.

(0022) Preferiblemente, se pueden emplear (2-hidroxi-etilo)-N-metilo-amina, N-etilo-(2-hidroxi-etilo)amina, (2-hidroxi-etilo)-N-isopropilo-amina, N-butilo-(2-hidroxi-etilo)amina, (2-hidroxi-propilo)-N-isopropilo-amina, (3-hidroxi-propilo)-N-isopropilo-amina, N-butilo-(2-hidroxi-propilo)amina, N-butilo-(3-hidroxi-propilo)amina, (2-hidroxi-propilo)-N-isobutilo-amina, (3-hidroxi-propilo)-N-isobutilo-amina, N,N-Bis(2-hidroxi-etilo)amina, Bis(2-hidroxi-propilo)amina, Bis(3-hidroxi-propilo)amina, N,N'-Bis(2-hidroxi-etilo)etileno-diamina, peperacina, N-metilo-piperacina, así como las dialquilo-aminas Di-n-propilo-amina, Di-n-pentilo-amina, Di-n-hexilo-amina, y especialmente preferiblemente, Di-n-butilo-amina.

(0023) La reacción se lleva a cabo de forma catalizada ácido-base bajo la presencia de, al menos, un ácido carboxílico. Como ácidos carboxílicos se usan normalmente ácidos mono-carboxílicos, ácidos di-carboxílicos y ácidos poli-carboxílicos alifáticos con 2 hasta 10 átomos de carbono. Los ácidos di-carboxílicos y ácidos poli-carboxílicos, entre ellos preferiblemente los ácidos tri-carboxílicos, pueden ser también ácidos carboxílicos aromáticos y alifáticos. Preferiblemente, se lleva a cabo la transformación en presencia de ácidos mono-carboxílicos. Ácidos mono-carboxílicos adecuados son, por ejemplo, ácidos acéticos, ácidos propiónicos, ácidos n-butíricos, ácidos iso-butíricos, ácidos 2-etilo-butíricos, ácidos 2-metilo-pentano, ácidos 2-etilo-hexano y ácido isononano. Entre los ácidos poli-carboxílicos que se pueden emplear en el método conforme a la invención están el ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido nonano-di-carboxílico, ácido decano-di-carboxílico, ácido butano-tetra-carboxílico, ácido pentano-1,3,5-tri carboxílico, ácido 3-hidroxi-glutárico, ácido sacárico, ácido α,α' -di-hidroxi-adipínico, preferiblemente, ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adipínico, ácido málico, ácido tartárico, ácido butano-1,2,4-tri-carboxílico, ácido 3-etilo-pentano-1,3,5-tri-carboxílico, ácido cítrico, ácido tri-melítico, ácido butano-tetra-carboxílico, ácido piro-melítico, ácido tereftálico, ácido isoftálico y ácido fumárico.

(0024) En una ejecución especialmente preferible, se puede llevar a cabo la transformación del alcanal con formaldehído en presencia de di-n-butilo-amina y ácido n-butírico como catalizador.

(0025) La transformación de los eductos se lleva a cabo en un sistema bifásico líquido/líquido. Condicionado por la combinación de una fase acuosa y de una fase orgánica se forma un sistema bifásico, en el cual la fase orgánica se encuentra dispersada en la fase acuosa. Sin permanecer fijados por la teoría, se supone que a causa de los coeficientes de distribución, los ácidos carboxílicos empleados según la invención y la amina secundaria están presentes principalmente en la fase orgánica de forma disuelta. En el contexto de la reacción se transforma el formaldehído entonces en la fase orgánica y reacciona con el alcanal. Según la solubilidad del formaldehído en el agua, la fase acuosa presenta un contenido restante de formaldehído.

(0026) La reacción se lleva a cabo según la invención de forma continua dentro del reactor tubular. Esto significa que el suministro de los eductos y la retirada de los productos se llevan a cabo de forma continua, por ejemplo, como flujo ininterrumpido de las distintas soluciones dentro y fuera del reactor tubular. Se puede construir una velocidad de flujo constante, laminar del sistema bifásico. El sistema bifásico puede conformarse, por ejemplo, mediante el hecho de que en tanto que los flujos de los eductos separados se suministran al mismo tiempo en la zona del fondo de un reactor tubular. En la zona del fondo se pueden prever internos del reactor que garantizan una distribución en forma de gota de los reactantes que se producen. Como internos del reactor se pueden instalar, por ejemplo, toberas, placas de sinterización ó lanzas. El método de construcción de un reactor tubular es conocido, en principio, por el experto.

(0027) La reacción se lleva a cabo dentro de un reactor tubular bajo condiciones de flujo laminares con un número de Reynold mayor o igual a 10 y menor o igual a 2320. El número de Reynold es una cifra sin dimensiones y describe la característica de un flujo. En base al número de Reynold se puede reconocer si existe un flujo turbulento o laminar (flujo de tapón). El número de Reynold crítico se caracteriza por la zona de transición de un flujo laminar a un flujo turbulento. Para la estimación del número de Reynold para el sistema bifásico líquido/líquido aquí observado se observa la velocidad de flujo intermedia de todos los reactantes sobre el corte transversal del flujo (modelo homogéneo) (procesos de transporte en la técnica del método: fundamentos e implementaciones de aparatos, Matthias Kraume, Springer Berlin Heidelberg, Edición 2, 2012; WO 2010/105892 A1).

(0028) Para garantizar el estado de flujo laminar dentro de esta zona de número de Reynold en el reactor tubular, el flujo másico de los reactantes, así como la densidad y la viscosidad dinámica de la mezcla de reacción se han de relacionar y controlar con el diámetro interior hidráulico del reactor tubular. Esto se lleva a cabo de tal modo que la zona del número de Reynold requerida, que indica un estado de flujo laminar, no se supere. La relación según la fórmula para el cálculo del número de Reynold resulta según la ecuación (1)

$$Re = w \rho d / \eta \quad (1)$$

con w = flujo másico [kg/h] de los reactantes, ρ = densidad [kg/m³] de la mezcla de reacción, d = diámetro interior hidráulico del reactor tubular [m] y η = viscosidad dinámica [Pa·s] de la mezcla de reacción (VDI Atlas de calor, 7ª edición 1994, Lb1, Gl. (2); Fundamentos de los flujos monofásicos y polifásicos, Heinz Bauer, Editorial Sauerländer, Aarau y Frankfurt am Main, 1971). El número de Reynold para un flujo tubular, en el cual se transforma un flujo laminar en uno turbulento se indica con 2320. Bajo la suposición de un modelo homogéneo

también puede servir aquí esta distribución. Bajo este número existe un estado de flujo laminar. Conforme a la invención, en el reactor tubular existe un flujo laminar, cuando en, al menos, el 80%, preferiblemente, en al menos, el 90% ó aún más preferiblemente, el 100% del volumen del reactor domina un perfil de flujo laminar. Se ha descubierto sorprendentemente que bajo estas condiciones son posibles excelentes rendimientos espacio-tiempo.

Para el caso de un perfil de flujo laminar al 100% no se tienen en cuenta las zonas de la alimentación del educto y de la ejecución del flujo de producto, que podrían indicar a corto plazo, y limitándose a un espacio estrecho, una característica turbulenta.

(0029) En una forma de ejecución preferible del método, el número de Reynold puede mantenerse constante dentro del reactor tubular. Ha demostrado ser especialmente favorable, cuando el perfil de flujo de la mezcla de reacción es puramente laminar por amplias zonas. Habida cuenta que los internos del reactor, como mezcladores estáticos o guarniciones de columnas, podrían elevar la turbulencia en el reactor tubular, su uso es menos recomendable. Su empleo, sin embargo, conforme a la invención no se excluye, siempre que el flujo másico de los reactantes bajo condiciones laminares fluyan a través del reactor tubular. Al contrario, pueden ser instalados serpentines refrigeradores ó dedos fríos en el reactor tubular, en los cuales el flujo másico de los reactantes fluye sin distorsionar el estado laminar. Especialmente preferible se puede hacer funcionar el reactor tubular sin internos del reactor. Para ello, la solución de formaldehído acuosa, el alcanal y la solución orgánica del catalizador se mezclan a un flujo másico total, en un elemento de mezcla antepuesto al reactor tubular, que entonces, a continuación, se conduce al fondo del reactor tubular. Por ejemplo, se pueden usar para ello elementos de mezcla estáticos que se obtienen comercialmente (por ejemplo, mezcladores Sulzer ó Kenick).

(0030) En otra ejecución del método, el sistema bifásico líquido/líquido se puede conformar mediante una alimentación separada en el flujo continuo de, al menos, una fase orgánica, y al menos, de una fase acuosa en el reactor tubular. Para una conformación rápida y lo más definida posible de un perfil de flujo laminar, se pueden añadir los orgánicos y el formaldehído separados en fase acuosa y en flujo continuo en el reactor. De este modo, se puede conformar un flujo laminar dirigido, en el cual está presente una interfase lo suficientemente alta, que posibilita un rendimiento espacio-tiempo alto al mismo tiempo que una selectividad alta.

(0031) Según una forma de ejecución preferible del método, se puede alimentar el ácido carboxílico junto con la amina secundaria disuelta en un disolvente orgánico en el reactor. Esta configuración con el catalizador previamente disuelto que se compone de ácidos carboxílicos y aminas puede contribuir a que dentro de la transformación en el reactor tubular se obtengan rendimientos altos espacio-tiempo. Sin pretender estar limitados por la teoría, la disolución previa de los ácidos y de la amina puede conllevar una distribución del equilibrio de estos componentes más rápida en la fase orgánica y también a un ajuste más rápido de todo el equilibrio de fases. El sistema se estabiliza mediante ello, y en un tiempo de reacción más corto son posibles rendimientos más altos. Como soluciones orgánicas son adecuadas, por ejemplo, alcoholes, ésteres o éteres, especialmente, con 6 hasta 12 átomos de carbono. Estas soluciones conllevan una distribución más rápida de los componentes de ácidos y de la amina en el alcanal y este grupo de soluciones se puede separar de nuevo después de la reacción con relativa sencillez, sin grandes complicaciones del flujo del producto principal.

(0032) En otra configuración, el disolvente puede seleccionarse del grupo de los monoalcoholes con 6 hasta 12 átomos de carbono o mezclas de los mismos. Para la transformación de los aldehídos de cadenas cortas hasta medianas este grupo de soluciones previo ha demostrado ser especialmente adecuado. Especialmente adecuados son los monoalcoholes con 6 hasta 12 átomos de carbono como heptanol, n-octanol, 2-etilo-hexanol, n-nonanol o n-decanol. Ha demostrado ser especialmente adecuado el 2-etilo-hexanol. La concentración de la amina secundaria en el disolvente orgánico puede ascender, en general, a 30 hasta 50% en peso y del ácido carboxílico de 20 hasta 40% en peso. Después de la entrada de la solución concentrada comparativamente en el reactor tubular, se unen la solución orgánica del catalizador y el alcanal presente en la fase orgánica y se ajustan las proporciones molares deseadas referidas al alcanal de la fórmula II.

(0033) Dentro de un aspecto adicional del método conforme a la invención, la reacción puede llevarse a cabo a una temperatura mayor o igual a 70°C y menor o igual a 150°C. Dentro de este ámbito de temperatura se pueden obtener altos rendimientos espacio-tiempo con buenas selectividades. Temperaturas más altas pueden ser desventajosas desde el punto de vista de los costes de funcionamiento y respecto a la formación de productos secundarios de más altas moléculas. Temperaturas más bajas pueden contribuir a una cinética desfavorable que puede tener efectos desfavorables sobre el volumen del reactor tubular. De modo especialmente preferible, la reacción puede llevarse a cabo a una temperatura mayor o igual a 90°C y menor o igual a 130°C. Dado el caso, es ventajoso un procedimiento del método bajo presión, para tener en cuenta los componentes con puntos de ebullición inferiores a la temperatura de reacción deseada y evitar retardos en la ebullición. Ventajosamente, la reacción como una sobrepresión de 0,05 MPa, preferiblemente, 0,10, aún más preferiblemente, 0,15 y 0,20 MPa hasta menos que 1 MPa, preferiblemente, menos que 0,50 MPa. Estos ámbitos de presión pueden evitar de forma efectiva retardos en la ebullición, permitir un método homogéneo, y mediante ello, contribuir a un aumento adicional de los rendimientos.

(0034) Otra forma de ejecución adicional del método puede resultar mediante el hecho de que en el sistema bifásico no están presentes sustancias adicionales activas en la superficie. Sin pretender estar limitado por la

teoría, especialmente la catálisis ácido-base conforme a la invención puede contribuir a una estabilización suficiente del sistema bifásico, de manera que para la conformación de una interfase lo suficientemente grande por todo el volumen del reactor en un régimen de flujo laminar no son necesarias sustancias adicionales. De este modo, se puede prescindir del empleo de sustancias activas en la superficie/ activas en la interfase, como agentes surfactivos, agentes tenso-activos o similares. Esto puede facilitar la limpieza de los productos y reduce el peligro de una acumulación de estas sustancias en el sistema.

(0035) En una configuración preferible, se puede hacer funcionar el reactor tubular con un número de Reynold mayor o igual que 50 y menor o igual que 500. Como se muestra en estos ejemplos, se pueden obtener, especialmente, muy altos rendimientos de espacio-tiempo en el ámbito de números de Reynold con un método laminar. Este ámbito inferior requiere además sólo un empleo de energía mínimo para el mantenimiento y así se puede contribuir a que se produzcan unos costes de inversión de instalaciones y unos costes de funcionamiento mínimos. Aparte, preferiblemente, el reactor tubular puede funcionar con un número de Reynold mayor o igual a 100 y menor o igual a 400.

(0036) Dentro de otro aspecto adicional del método, la carga del reactor V/V_h (volumen de la masa de reacción por volumen del reactor y tiempo) puede ser mayor o igual a $3,0 \text{ h}^{-1}$ y menor o igual a $42,0 \text{ h}^{-1}$. Sorprendentemente, bajos las condiciones de reacción indicadas, a pesar de una carga de reactor comparativamente alta, según un tiempo de espera menor, con una selectividad más alta que se mantiene igual, se puede alcanzar un rendimiento mayor de alcanal de la fórmula II. El procedimiento conforme a la invención en un reactor tubular bajo condiciones laminares permite rendimientos espacio-tiempo muy altos del deseado 2-metileno-alcanal. Fuera del ámbito indicado podría darse, dado el caso, una transformación insuficiente o una formación aumentada de elevados puntos de ebullición. De modo preferible, el V/V_h puede ser mayor o igual que $5,0 \text{ h}^{-1}$ y menor o igual que $30,0 \text{ h}^{-1}$.

(0037) Según otra configuración preferible del método, el ácido carboxílico se puede seleccionar del grupo de los ácidos monocarboxílicos C2-C12 alifáticos o aromáticos. El grupo de ácidos monocarboxílicos de cadena corta o intermedia ha demostrado ser especialmente adecuada para la estabilización del sistema laminar y para la obtención de rendimientos espacio-tiempo altos. Sin pretender estar limitados por la teoría, los ácidos carboxílicos parecen integrarse muy bien en la fase dispersada de los alcanales de cadena corta o cadena intermedia y parecen poder difundirse en éstos. Esto puede contribuir también para alcanzar rendimientos de producto más altos.

(0038) En una configuración especialmente preferible del método, la transformación del alcanal con formaldehído en presencia de Di-n-butiloamina y ácido butírico puede llevarse a cabo como catalizador.

(0039) En una configuración preferible del método, la proporción molar de alcanal, formaldehído en la formalina y en la amina secundaria puede estar en el ámbito de 1 a 1 a 0,01 hasta 1 a 1,2 a 0,07. Este ámbito de proporciones molares entre alcanal, formaldehído en la solución de formaldehído acuosa y la amina secundaria muestran, especialmente en el reactor tubular bajo condiciones de flujo laminares, una alta selectividad y un buen rendimiento espacio-tiempo, de manera que con mínimos costes de inversión se puede producir grandes cantidades de forma económica.

(0040) En un aspecto del método adicional, se pueden llevar a reacción por mol de alcanal 0,01 hasta 0,07 equivalentes de ácidos carboxílicos. Esta proporción de catalizador a alcanal ha demostrado ser especialmente adecuada para conseguir altos rendimientos. Aparentemente, esta cantidad es suficiente para proporcionar en los reactores tubulares altos rendimientos espacio-tiempo. Especialmente, mediante esta proporción se puede garantizar tanto una estabilización suficiente del perfil de flujo laminar, como también puede actuar una cantidad suficiente de catalizador (a causa de una movilidad lo suficientemente alta) dentro de la fase de aldehído como centro catalítico para la transformación de aldehídos. Por cada mol de alcanal de la fórmula II en el producto empleado se pueden emplear además, preferiblemente, 0,025 hasta 0,05 equivalentes de la amina secundaria, y preferiblemente, también 0,025 hasta 0,05 equivalentes de ácidos carboxílicos.

(0041) En una configuración preferible del método, el resto R^1 puede representar un resto de hidrógeno carburado C5-C13 alifático. El método presente puede ser especialmente adecuado para transformar estos aldehídos de cadena intermedia. Precisamente con los aldehídos C5-C13 se pueden producir rendimientos espacio-tiempo muy altos, y la proporción de productos secundarios de alta ebullición que no se pueden usar es extremadamente pequeña. Sin pretender estar limitados por la teoría, las diferencias en la polaridad de la fase de formaldehído acuosa y de los aldehídos de este grupo parecen ser adecuadas de tal modo que la reacción bajo condiciones de flujo laminares se lleva a cabo a lo largo de la interfase líquida/líquida en una medida suficiente. Especialmente puede ser ventajoso emplear sólo uno o varios aldehídos de igual número C en la reacción con formaldehído. A pesar de la cadena C homopolar relativamente grande resultan suficientes velocidades de reacción y un buen rendimiento espacio-tiempo. Además, puede ser ventajoso tener presente sólo un aldehído con esta definición de resto en la solución de reacción.

(0042) En un aspecto del método adicional, la proporción de mol del ácido carboxílico respecto a la amina secundaria puede ser mayor o igual que 0,5 y menor o igual que 2. Para conseguir una cinética de reacción rápida

en su totalidad, y a consecuencia, altos rendimientos espacio-tiempo, la proporción indicada entre ácido carboxílico y amina secundaria ha demostrado especialmente adecuada.

(0043) En otra forma de ejecución preferible, uno de los aldehídos empleados puede ser n-undecanal. El método conforme a la invención es adecuado especialmente para la transformación de mezclas que contienen 1-undecanal, que se contienen en la hidroformilación de deceno-1. Según las condiciones de hidroformilación surgen proporciones cambiantes de n-undecanal respecto a 2-metilo-decanal. En dichas mezclas se puede transformar, según la invención del método, selectivamente y en rendimientos de espacio-tiempo altos, el n-undecanal en el 2-metileno-decanal, y 2-metilo-decanal permanece invariable a causa de la reactividad mínima y puede ser separado destilativamente. Igualmente, se puede separar destilativamente de la mezcla de hidroformilación primeramente el n-undecanal, y a continuación, según el método conforme a la invención, se puede transformar con formaldehído. El 2-metileno-undecanal puede ser derivado mediante hidrogenación selectiva, por ejemplo, en el contacto de paladio o platino en 2-metilo-undecanal, que es una materia de partida importante para la industria de las fragancias.

(0044) De modo comparativo, se puede obtener, por ejemplo, del producto de hidroformilación de hexeno-1, 2-metileno-heptanal, y a continuación, 2-metilo-heptanal.

(0045) Otros detalles, características y ventajas del objeto de la invención resultan de las reivindicaciones dependientes, así como de la siguiente descripción de las figuras y de los correspondientes ejemplos. En las figuras se muestran:

Fig. 1 esquemáticamente, una configuración posible del método conforme a la invención usando un reactor tubular;

Fig. 2 esquemáticamente, otra forma de ejecución del método conforme a la invención usando un elemento de mezcla antepuesto al reactor tubular.

(0046) En la Fig. 1 se conduce a través del conducto (1) una solución de formaldehído acuosa, a través del conducto (2) una solución orgánica que contiene una amina secundaria y un ácido carboxílico como catalizador para la reacción de condensación de Mannich y a través del conducto (3) alcanal nuevo, mezclado con el flujo de la circulación, al fondo de un reactor tubular (4). El agua suministrada con la solución de formaldehído acuosa forma la fase continua dentro del reactor tubular. La solución del catalizador orgánica conducida a través del conducto (2) y el alcanal suministrado a través del conducto (3) son divididos en gotas de líquido mediante los dispositivos (5) instalados en el fondo del reactor tubular (4) y fluyen como fase orgánica dispersada por la fase acuosa continua a causa de la diferencia de densidad en la dirección de la cabeza del reactor. La suma de los flujos másicos suministrados se ha de elegir de tal modo que se forma en el reactor tubular un estado de flujo laminar. Para la evacuación del calor se pueden instalar en el reactor tubular serpentines refrigeradores ó dedos fríos que, sin embargo, no perjudican al comportamiento de flujo laminar de los flujos másicos unidos en dirección de la cabeza del reactor (no dibujado en la Fig. 1). En la cabeza del reactor se conduce a través del conducto (6) la evacuación del reactor líquido en un recipiente de sedimentación (7), en el cual se separa la fase orgánica más ligera de la fase acuosa pesada. Las partes en forma de gas se evacúan a través del conducto (8). La fase acuosa evacuada que contiene aún cantidades restantes de formaldehído, se retira a través del conducto (9) del proceso. Un tratamiento adicional de la fase acuosa, por ejemplo, a través de la destilación, es opcional.

(0047) La fase orgánica evacuada que contiene el deseado 2-metileno-alcanal, el alcanal no transformado, así como el 2-metilo-alcanal, que igualmente no ha reaccionado, se evacúa a través del conducto (10) del recipiente de sedimentación, del cual se retira una cantidad como flujo parcial a través del conducto (11). La materia de partida retirada puede ser limpiada a continuación y se puede usar para otras reacciones de derivación, como por ejemplo, como material de aplicación para la hidrogenación selectiva. También puede llevarse a cabo, sin embargo, una derivación directa con una limpieza a continuación.

(0048) El flujo parcial no evacuado puede ser unido a través del conducto (12) como circulación al alcanal nuevo suministrado a través del conducto (3) y puede ser bombeado a través del conducto (13) al fondo del reactor (4).

(0049) En la Fig. 2 se representa otra forma de ejecución adicional del método conforme a la invención usando un elemento de mezcla antepuesto al reactor tubular. La solución de formaldehído acuosa dirigida a través del conducto (1), la solución del catalizador orgánica dirigida a través del conducto (2) y el alcanal suministrado a través del conducto (13) son dispersados en el mezclador estático (14). La mezcla multifásica entra a través del conducto (15) sobre el fondo del reactor tubular (4). Se puede prescindir de los internos del reactor indicados esquemáticamente en esa forma de ejecución, aunque los dispositivos en la zona del fondo del reactor tubular no se excluyen, mientras esté garantizado un estado de flujo laminar del reactor tubular.

Ejemplos

(0050) En un reactor tubular con un volumen de 0,191 litros se separa de forma continua a través del fondo del

reactor, pero al mismo tiempo se alimenta respectivamente una solución de formalina acuosa (30% en peso), la mezcla de catalizador (compuesta de 95,0 g. di-n-butilo-amina, 64,5 g. ácido n-butírico, 50,1 g. 2-etilo-hexanol) y el aldehído (undecanal con 67% ó 91% de proporción de undecanal). En el caso de que se trabaje sin mezclador estático, se pueden separar los flujos de sustancia, pero al mismo tiempo se pueden conducir al fondo del reactor tubular. En el caso de que se trabaje con el mezclador estático (por ejemplo, mezclador Sulzer del tipo SMX DN4), entonces el elemento de mezcla se puede incorporar delante del fondo del reactor fuera del reactor tubular. Dentro se pueden mezclar la solución acuosa, así como las soluciones orgánicas entre sí, y a continuación, se puede añadir el sistema multifásico líquido con la fase orgánica dispersada en el reactor tubular. En ambas formas de ejecución fluye la fase orgánica dispersada a modo de gotas a través de la fase acuosa continua.

(0051) En la cabeza del reactor se puede retirar la mezcla de reacción multifásica y conducirla a un recipiente de sedimentación. De las fases líquidas precipitadas se reconduce un flujo de circulación orgánico de nuevo al reactor tubular. La fase acuosa no reconducida es esclusada hacia fuera, mientras que la fase orgánica no reconducida se analizó por vía cromatográfica en fase gaseosa en su contenido de producto de valor.

(0052) Las condiciones de reacción, el suministro continuo de las sustancias de empleo, así como los flujos de circulación se ajustaron según las condiciones de la siguiente tabla 1. En la tabla 1 se representa igualmente la composición determinada por vía cromatográfica en fase gaseosa del producto orgánico, sin agua, indicado en %. Los experimentos se llevaron a cabo a una sobrepresión de 0,2 MPa.

Tabla 1: Resultados de la transformación conforme a la invención de undecanal con formalina

Experimento	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Temperatura [°C]	125	125	125	100	125	125	115	115	125
Presión [bar]	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
V/Vh (undecanal+circulación) [1/h]	14,2	14,3	14,3	14,3	13,8	13,3	13,8	13,7	13,7
Formalina [g/h]	47,0	47,0	47,0	46,7	58,0	28,0	58,0	84,0	84,0
Undecanal [g/h]	109,0	108,9	109,0	109,2	98,1	48,0	98,0	142,4	142,8
Solución de catalizador [g/h]	2,9	4,5	5,9	5,8	7,0	4,5	7,9	10,1	10,4
Circulación [g/h]	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000
Prop. n-C11-al respecto a formalina	1-1,09	1-1,09	1-1,09	1-1,09	1-1,09	1-1,09	1-1,09	1-1,09	1-1,09
Prop. n-C11-al respecto a Bu2NH	1-0,025	1-0,04	1-0,05	1-0,05	1-0,05	1-0,05	1-0,05	1-0,05	1-0,05
Prop. Bu2NH respecto a ácido n-C4	1-1	1-1	1-1	1-1	1-1	1-1	1-1	1-1	1-1
Porcent. % n-undecanal en undecanal	67	67	67	67	91	91	91	91	91
Análisis del flujo del producto [%]									
Flujo previo	0,36	0,05	0,04	0,05	0,05	0,05	0,03	0,06	0,11
Ácido n-butírico	0,40	0,60	0,81	0,87	0,81	0,84	0,83	0,94	0,91
Flujo intermedio 1	0,17	0,16	0,16						
n-decano max.	0,08	0,08	0,07	0,05		<0,01	0,02		
Área deceno	0,29	0,32	0,27	0,43	0,26	0,22	0,32	0,22	0,37
2-EH-al	0,77	1,08	1,40	1,40	1,86	1,77	1,66	1,70	1,60
Flujo intermedio 2	0,24	0,24	0,23	0,19	0,45	0,16	0,39	0,27	0,30
Ácido 2-EH	0,03	0,03	0,03	0,02					
2-butilo-heptanal	0,05	0,05	0,04	0,04	0,01	<0,01	0,01		0,01
2-propilo-octanal	0,08	0,07	0,07	0,07	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
2-etilo-nonanal	0,82	0,78	0,72	0,83	0,21	0,20	0,19	0,21	0,19
2-metilo-decanal	26,48	26,10	25,11	26,93	4,34	4,87	4,35	4,55	4,14
Flujo intermedio 3	0,26	0,25	0,33	0,37	0,15	0,18	0,20	0,16	0,16

(continuación)

Análisis del flujo del producto [%]									
n-undecanal	10,72	8,98	6,10	10,60	1,53	2,73	0,82	2,49	1,36
Flujo intermedio	3,82	3,72	4,67	0,05	0,07	0,07	0,06	0,11	0,10
2-metilo-decanal	0,12	0,11	0,11	0,12	0,04	0,04	0,05	0,02	0,03
2-metileno-undecanal	25,06	28,28	36,96	27,54	68,20	66,05	71,22	64,45	69,31
2-hidroxí-metilo-undecanal	25,45	24,70	18,44	24,36	5,43	2,59	5,14	12,39	10,73
Flujo posterior	4,80	4,40	4,44	6,08	16,58	20,22	14,70	12,42	10,67
Suma	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Transformación n-undecanal	84%	87%	91%	84%	98%	97%	99%	97%	99%
Selectividad*	90%	91%	91%	92%	82%	77%	84%	86%	89%
Rendimiento*	75%	79%	83%	77%	81%	75%	84%	84%	88%
* = cantidad formada 2-metileno-undecanal+ 2-hidroxí-metilo-undecanal en % referido a la cantidad empleada de n-undecanal									

(0053) En la tabla 1 se observa claramente que en el contexto de un proceso de producción continuo, dentro de un reactor tubular en el método laminar se obtienen altos rendimientos mediante catálisis ácido-base. Los rendimientos están en su totalidad por encima del 75%, y generalmente se realizan altas conversiones mayores que 84%. Estas dan como resultado en la suma elevados rendimientos espacio-tiempo, que en esta magnitud no se pueden obtener ni mediante un método discontinuo ni mediante un método continuo en tanques agitadores, en cascadas de tanques agitadores.

(0054) Mediante variación del flujo másico total de los reactantes, el número de Reynold puede ajustarse adecuadamente, de manera que se ajusta un estado de flujo laminar en el reactor tubular. Para los experimentos con la mayor carga de reactor (experimentos 8 y 9 en tabla 1) el número de Reynold está en 176 (véase Tabla 2), y así en la zona de flujo laminar (menor que 2320). En los ejemplos 1-7 se trabajó con un flujo másico empleado menor. Conforme a ello, resulta de la ecuación (1) un número de Reynold menor. En los ejemplos expuestos están presentes así condiciones de flujo laminares estables.

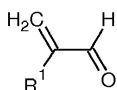
Tabla 2: Cifras hidráulicas, como ejemplos para el ejemplo del experimento 8:

Densidad ρ	[kg/m ³]	990
Viscosidad dinámica η	[Pa s]	0,0005
Diámetro interior hidráulico d	[m]	0,009
Flujo másico de los reactantes	[kg/h]	2,24
Número de Reynold		176

(0055) El producto de reacción obtenido de los experimentos puede dividirse en los siguientes pasos de limpieza, y a continuación, pueden ser parcialmente hidrogenados en el catalizador de paladio o de platino. El 2-metilo-decanal está presente en la mezcla de reacción hidrogenada de forma invariada y el deseado 2-metilo-undecanal puede ser destilado de forma fraccionada. El 2-metilo-undecanal es un producto valioso para la industria de las fragancias.

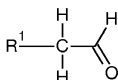
REIVINDICACIONES

1ª.- Método para la producción de 2-metileno-alcanales de la fórmula general I



Formel I,

en la cual R1 representa un resto alifático, mediante la transformación de alcanales según la fórmula general II



Formel II,

con una solución de formaldehído acuosa en presencia de, al menos, una amina secundaria, y al menos, un ácido carboxílico, se caracteriza por que los eductos se llevan a reacción en un sistema bifásico líquido/líquido, y la reacción se lleva a cabo de forma continua dentro de un reactor tubular bajo condiciones de flujo laminares con un número de Reynold mayor o igual a 10 y menor o igual a 2320.

2ª.- Método según la reivindicación 1ª, en el cual el número de Reynold se mantiene constante dentro del reactor tubular.

3ª.- Método según la reivindicación 1ª ó 2ª, en el cual el sistema bifásico líquido/líquido está conformado mediante alimentación separada en el flujo continuo de, al menos, una fase orgánica, y al menos, de una fase acuosa en el reactor tubular.

4ª.- Método según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el ácido carboxílico junto con la amina secundaria se alimenta en una solución orgánica disuelta en el reactor.

5ª.- Método según la reivindicación 4ª, en el que el disolvente se selecciona del grupo de los monoalcoholes con 6 hasta 12 átomos de carbono o mezclas del mismo.

6ª.- Método según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la reacción se lleva a cabo a una temperatura mayor o igual a 70°C y menor o igual a 150°C.

7ª.- Método según una de las reivindicaciones anteriores, en el que en el sistema bifásico no están presentes sustancias adicionales activas en la superficie.

8ª.- Método según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el reactor tubular funciona con un número de Reynold mayor o igual a 50 y menor o igual a 500.

9ª.- Método según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la carga del reactor V/Vh referida al flujo másico total de los reactantes es mayor o igual a 3,0 h⁻¹ y menor o igual a 42,0 h⁻¹.

10ª.- Método según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el ácido carboxílico se selecciona del grupo de los ácidos mono-carbónicos C2-C12 alifáticos o aromáticos.

11ª.- Método según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la proporción molar de alcanal, formaldehído en formalina y amina secundaria está en el ámbito de 1 a 1 a 0,01 hasta 1 a 1,2 a 0,07.

12ª.- Método según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el resto R¹ representa un resto de hidrógeno carburado C5-C13 alifático.

13ª.- Método según una de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos dos alcanales distintos se llevan a reacción con el mismo número C y C es mayor o igual a 2, y al menos uno de los alcanales presenta una estructura según la fórmula II.

14ª.- Método según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la proporción de moles del ácido carboxílico respecto a la amina secundaria es mayor o igual a 0,5 y menor o igual a 2.

15ª.- Método según una de las reivindicaciones anteriores, en el que uno de los aldehídos empleados es n-undecanal.

Figura 1:

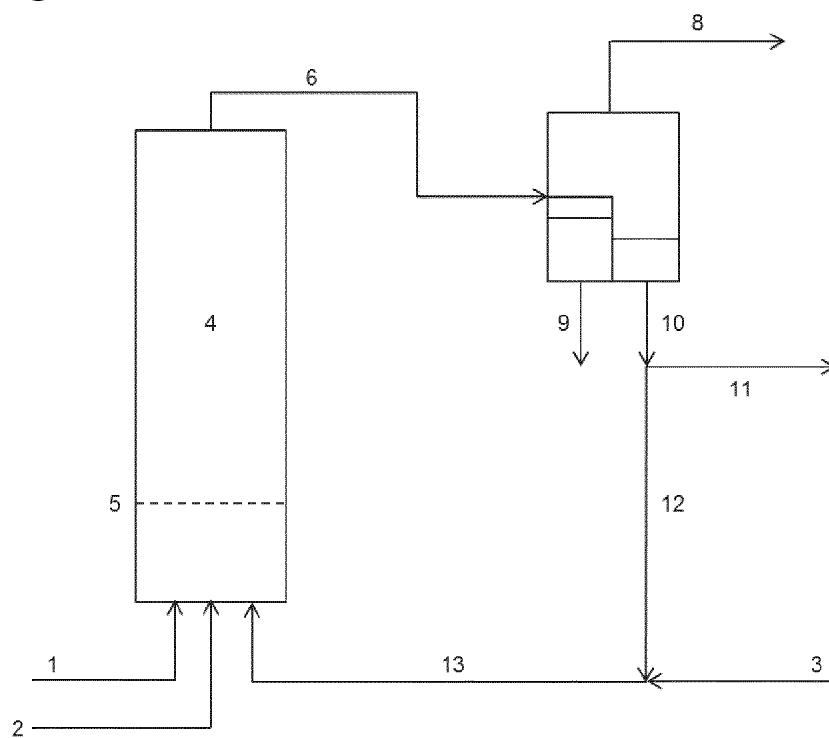


Figura 2:

