



N° 884.184

Classif. Internat.: C 07 C / C 08 K

Mis en lecture le: 05-01-1981

Le Ministre des Affaires Économiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention:

Vu le procès-verbal dressé le 4 juillet 1980 à 14 h. 50
 au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite : MILLIKEN RESEARCH CORPORATION,
 P.O. Box 1927, Spartanburg, South Carolina (Etats-Unis d'Amérique),

T. 39. D

repr. par les Bureaux Vander Haeghen à Bruxelles,
 un brevet d'invention pour: Procédé pour préparer un diacétal de sorbitol et d'un aldéhyde aromatique,

qu'elle déclare avoir fait l'objet de demandes de brevet, non encore accordées à ce jour, déposées aux Etats-Unis d'Amérique le 6 décembre 1978, n° 967.024, le 11 octobre 1979, n° 83.895 et le 28 mars 1980, n° 135.017

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 5 janvier 1981

PAR DÉLEGATION SPÉCIALE:

L. SALPÉTOUR
 Directeur

004 104

Case: 1556B
B. 73 884 DS

DESCRIPTION

jointe à une demande de

BREVET BELGE

déposée par la société dite:

MILLIKEN RESEARCH CORPORATION

ayant pour objet: Procédé pour préparer un diacétal de sorbitol et d'un aldéhyde aromatique

Qualification proposée: BREVET D'INVENTION

Il est signalé à toutes fins utiles que trois demandes de brevet correspondantes ont été déposées aux Etats-Unis d'Amérique, le 6 décembre 1978 sous le n° 957.024, le 11 octobre 1979 sous le n° 83.895 et le 28 mars 1980 sous le n° 135.017

La présente invention concerne un procédé pour préparer un diacétal de sorbitol et d'un aldéhyde aromatique.

Les diacétals de sorbitol et d'aldéhydes aromatiques, tels que par exemple le dibenzylidène sorbitol, sont des additifs connus des polymères qui confèrent à certains polymères des propriétés remarquables. Par exemple, on a utilisé le dibenzylidène sorbitol comme agent de clarification des polyoléfines, en particulier du polyéthylène et du polypropylène, pour améliorer la transparence de pellicules faites de telles polyoléfines. Bien que l'emploi du dibenzylidène sorbitol comme additif des polymères présente un grand intérêt et soit très utile, on s'est heurté à des problèmes pour trouver des procédés industriels économiques de préparation de dibenzylidène sorbitol ayant une pureté suffisante pour permettre son emploi.

L'invention a pour objet un procédé amélioré pour préparer des diacétals tels que le dibenzylidène sorbitol par condensation du sorbitol et d'aldéhydes aromatiques ; et un procédé industriel économique pour produire des diacétals du sorbitol et d'un aldéhyde aromatique, tel que le dibenzylidène sorbitol, utiles comme additifs des polymères.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront de la description détaillée qui suit.

Selon le procédé de l'invention, pour préparer des diacétals de sorbitol et d'un aldéhyde aromatique, on mélange une quantité efficace de D-sorbitol dans une solution aqueuse contenant une quantité catalytique d'un acide minéral pour former ainsi un mélange aqueux homogène contenant l'acide minéral ; ensuite on mélange progressivement un aldéhyde aromatique au mélange aqueux homogène contenant le D-sorbitol à un débit suffisant pour permettre une réaction pratiquement spontanée entre le D-sorbitol et l'aldéhyde aromatique et obtenir ainsi une suspension aqueuse contenant le diacétal brut ; on neutralise ensuite la suspension aqueuse du diacétal brut et on sépare le diacétal brut de la phase liquide de la suspension aqueuse neutralisée ; on lave ensuite à l'eau le diacétal brut pour éliminer les impuretés de type monoacétal présentes dans le diacétal brut produit ; on sèche ensuite le diacétal lavé pour éliminer pratiquement toute l'eau résiduelle et obtenir un diacétal purifié et sec.

Il convient de noter en ce qui concerne les diacétals du sorbitol et d'aldéhyde aromatique préparés selon le procédé de l'invention, que l'on vise à obtenir le composé disubstitué, c'est-à-dire le composé de sorbitol substitué par deux molécules de l'aldéhyde aromatique et non par une ou trois molécules. Ainsi dans le cas du benzaldéhyde, le produit de condensation désiré est le dibenzylidène sorbitol et non le monobenzylidène sorbitol ou le tribenzylidène sorbitol, ces derniers composés pouvant avoir d'autres utilités, mais étant considérés dans l'invention comme des "impuretés". D'autres exemples de diacétals selon l'invention sont le di(*p*-chlorobenzylidène) sorbitol, le di(*m*-chlorobenzylidène) sorbitol, le di(méthylbenzylidène) sorbitol, etc.

La demanderesse a découvert que la solution aqueuse à laquelle on ajoute le D-sorbitol, doit contenir un acide minéral. L'acide doit être présent en une quantité catalytique qui peut varier beaucoup et qui dépend dans une certaine mesure de la force de l'acide particulier utilisé. De façon générale, la quantité catalytique est comprise entre environ 10 et 75% en poids et de préférence entre environ 15 et 60% en poids ou même 30 et 60% en poids, par rapport à la quantité totale d'eau présente dans le mélange réactionnel. Les acides minéraux que l'on préfère sont l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique, bien qu'on puisse en utiliser d'autres tels que l'acide orthophosphorique. Lorsqu'on utilise l'acide chlorhydrique, la concentration préférée de cet acide est comprise entre environ 10 et 25% en poids, de préférence entre 10 et 20% en poids. Lorsqu'on utilise l'acide sulfurique, la concentration préférée peut être comprise entre environ 30 et 60% en poids et de préférence entre 35 et 50% en poids.

La quantité de D-sorbitol que l'on mélange à la solution aqueuse de l'acide minéral pour former un mélange aqueux homogène contenant l'acide minéral peut varier beaucoup. Cependant la quantité de D-sorbitol utilisée ne doit pas dépasser la solubilité du D-sorbitol dans la solution aqueuse de l'acide minéral à la température à laquelle on effectue la réaction entre le D-sorbitol et l'aldéhyde aromatique.

Lorsqu'on a incorporé la quantité désirée de D-sorbitol à la solution aqueuse de l'acide minéral contenant la quantité précitée d'acide minéral, on ajoute progressivement un aldéhyde aromatique au mélange aqueux homogène contenant le D-sorbitol à un débit suffisant pour qu'il se produise une réaction pratiquement spontanée entre le D-sorbitol et l'aldéhyde aromatique. Généralement pour effectuer cette addition progressive, on ajoute très lentement l'aldéhyde aromatique au mélange aqueux que l'on maintient sous agitation. De plus la quantité d'aldéhyde aromatique que l'on ajoute au mélange aqueux contenant le D-sorbitol est la quantité suffisante pour qu'on obtienne un rapport molaire du D-sorbitol à l'aldéhyde aromatique d'environ 1:0,75 à environ 1:1,75 et de préférence d'environ 1:1 à environ 1:1,5 et même d'environ 1:1,25 à environ 1:1,75.

On peut utiliser dans le procédé de l'invention une grande diversité d'aldéhydes aromatiques et de mélanges d'aldéhydes aromatiques. On peut citer comme exemples de tels aldéhydes aromatiques, le benzaldéhyde, l'*o*-, *p*- et *m*-méthylbenzaldéhyde, l'anisaldéhyde et des benzaldéhydes substitués comportant 1 à 3 substituants choisis parmi les radicaux alkyle inférieurs, méthoxy, mono- et di-alkylamino, amino, nitro et halogéno. Les aldéhydes aromatiques préférés sont le benzaldéhyde, le *m*- et le *p*-chlorobenzaldéhyde, le *m*- et le *p*-bromobenzaldéhyde et le *m*- et le *p*-méthylbenzaldéhyde.

On peut effectuer la réaction entre le D-sorbitol et l'aldéhyde aromatique pour former le produit de condensation désiré, à diverses températures. Par exemple dans le cas du benzaldéhyde, on a déterminé que l'on peut de façon appropriée effectuer cette réaction à la température ordinaire. Dans le cas des autres aldéhydes, des températures supérieures ou même inférieures à la température ordinaire peuvent être mieux appropriées.

Dès qu'on a ajouté l'aldéhyde aromatique au mélange aqueux contenant le D-sorbitol et l'acide minéral et que la formation du diacétal a produit une suspension aqueuse, on neutralise la suspension aqueuse avec une substance alcaline telle que l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, le bicarbonate de sodium et similaires. La quantité de matière alcaline que l'on utilise peut varier beaucoup. Il peut être souhaitable dans certaines applications d'uti-

liser une quantité de matière alcaline en léger excès de la quantité nécessaire pour neutraliser la suspension aqueuse bien qu'on doive éviter des excès importants.

Après avoir neutralisé la suspension aqueuse, on sépare

5 de la phase liquide de cette suspension le diacétal brut qui en est le constituant solide et qui contient de petites quantités d'impuretés de type monoacétal tel que le monobenzylidène sorbitol. Il peut être souhaitable d'incorporer un stade de lavage du diacétal brut avec de l'eau tiède pour éliminer tout sel résiduel formé par suite

10 de la neutralisation de la suspension aqueuse et l'excès de matière alcaline qui sont présents dans le diacétal brut humide. Lorsqu'on lave le diacétal brut humide avec de l'eau tiède, la température de cette eau peut varier beaucoup. Cependant, on considère qu'on obtient les meilleurs résultats lorsqu'on maintient l'eau à une température

15 d'environ 20°C à environ 40°C. On peut ensuite laver le produit brut de condensation humide avec de l'eau chaude pour éliminer les impuretés de type monoacétal. La température de l'eau utilisée pour laver le diacétal brut pour en éliminer les impuretés de type monoacétal peut varier beaucoup.

20 On peut ensuite sécher le produit pratiquement débarrassé des impuretés de type monoacétal pour en chasser l'eau résiduelle et obtenir le diacétal purifié pratiquement sec constituant le produit. On peut effectuer le séchage selon un procédé classique quelconque connu dans l'art tel que ceux utilisant un four sous vide,

25 un chauffage par convection et similaires. La température de séchage n'a pas de limitation particulière dans la limite où elle suffit pour sécher de façon efficace la matière sans la décomposer. Après le séchage, on peut soumettre le diacétal purifié à une purification complémentaire par extraction avec un solvant relativement non

30 polaire comme décrit plus en détail ci-après.

Il peut être souhaitable de mettre en pratique le procédé de préparation d'un diacétal selon un mode opératoire continu ou semi-continu. Dans ce cas il est souhaitable de séparer le diacétal brut produit de la phase liquide de la suspension aqueuse avant la

35 neutralisation, de façon à pouvoir recycler la phase liquide récupérée ou l'employer en complément de la solution aqueuse initiale

5 d'acide minéral et de D-sorbitol. Dans ce cas, on peut neutraliser le diacétal solide brut produit séparé de la phase liquide, avec une solution aqueuse d'une matière alcaline telle que celles précitées puis laver le produit neutralisé avec de l'eau chaude ou une combinaison d'eau tiède et d'eau chaude comme précédemment indiqué.

10 On peut effectuer la séparation du diacétal brut produit de la suspension aqueuse qui le contient selon une technique appropriée quelconque bien connue dans l'art telle que la filtration, la centrifugation et similaires.

15 L'invention est illustrée par les exemples non limitatifs suivants.

Exemples

Mode opératoire A

20 On utilise ce mode opératoire dans les exemples 1 à 3 et 10 à 12 dont les caractéristiques sont regroupées dans les tableaux I et II ci-après. On introduit dans un récipient de 1 litre muni d'un agitateur à palette en Téflon, une solution aqueuse à 70% de sorbitol (135 g ; 0,5 mole), la quantité appropriée de benzaldéhyde correspondant au rapport molaire du benzaldéhyde au sorbitol indiqué dans les tableaux I et II et 200 g d'une solution aqueuse d'acide minéral ayant la concentration indiquée. On agite ce mélange réactionnel à environ 25°C jusqu'à ce que la viscosité soit telle que l'agitation n'est plus efficace. On neutralise ensuite l'acide à environ 98% avec une solution aqueuse à 10% d'hydroxyde de sodium et finalement on porte le pH du mélange réactionnel au voisinage de 8 avec du carbonate de sodium à 10%. On filtre le produit solide blanc, on le lave à fond à l'eau et on le séche à 95°C dans un four à convection.

25 On détermine par chromatographie liquide haute performance le rapport du dibenzylidène sorbitol (DBS) au tribenzylidène sorbitol (TBS) dans le produit.

Mode opératoire B

30 Ce mode opératoire est semblable au mode opératoire A si ce n'est qu'on ajoute goutte à goutte la quantité molaire indiquée de benzaldéhyde au mélange réactionnel en environ 4 heures de la façon suivante : première heure : 50%, deuxième heure : 25%, troisième heure : 15%, quatrième heure : 10%. On poursuit ensuite la

réaction pendant une durée brève pour atteindre la forte viscosité désirée, on neutralise et on isole le produit comme décrit dans le mode opératoire A.

Exemples 1 à 5

5 Dans l'exemple 1 on utilise le mode opératoire A avec le rapport molaire théorique du benzaldéhyde au sorbitol nécessaire pour produire le DBS (rapport molaire de 2:1). Le produit obtenu présente un rapport DBS/TBS de 75:25. On réduit le rapport molaire du benzaldéhyde au sorbitol d'abord à 1,5:1 puis à 1:1 dans les 10 exemples 2 et 3 et le rapport DBS/TBS du produit s'élève régulièrement à 83:17. On observe un effet semblable dans les exemples 4 et 5 où on utilise une concentration plus élevée de l'acide. Les résultats sont résumés dans le tableau I ci-après.

Exemples 6 à 9

15 Dans les exemples 6 à 9, on utilise le mode opératoire B au lieu du mode opératoire A et un rapport molaire plus faible du benzaldéhyde au sorbitol ce qui accroît encore le rapport DBS/TBS qui atteint une valeur maximale de 91:9 dans l'exemple 9. Les résultats sont résumés dans le tableau I.

20 Exemples 10 à 17

Dans les exemples 10 à 17, on observe de façon générale des effets semblables avec un catalyseur constitué d'acide sulfurique. Les résultats sont regroupés dans le tableau II qui montre le rapport DBS/TBS maximal de 94:6 que l'on obtient dans l'exemple 17. 25 Les exemples 10 à 17 et les valeurs du tableau II ci-après montrent que le rendement en pourcentage du produit par rapport au benzaldéhyde utilisé s'élève de façon très importante lorsque le rapport molaire du benzaldéhyde au sorbitol diminue. Cet effet apparaît très nettement lorsqu'on compare les exemples 12 et 16 dans lesquels on utilise une concentration de l'acide de 40%.

30 Bien que le point de fusion du mélange constituant le produit tende à être compris dans un intervalle étendu et quelque peu variable, il est évident à l'examen des résultats des tableaux I et II que, lorsque le rapport DBS/TBS s'élève de façon importante, le point de fusion du produit tend également à s'élèver comme il est prévisible. La comparaison des exemples 12 et 16 illustre nettement cet effet.

Bien que l'amélioration du rapport DBS/TBS comme illustré par les tableaux I et II soit très utile, il peut demeurer nécessaire dans certaines applications industrielles de disposer d'un produit contenant une proportion encore plus élevée de DBS. Selon le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 131 612, on peut pour purifier un DBS brut contenant comme impuretés du TBS et d'autres impuretés, l'extraire avec un alcool aliphatique inférieur, tel que le méthanol, à des températures élevées. On applique le traitement décrit dans ce brevet avec du méthanol au produit de l'exemple 17 (voir le tableau II) avec les résultats qui figurent dans le tableau III ci-après. Comme on le voit, la teneur en DBS du produit diminue au lieu de s'accroître comme prévu selon le brevet précité.

Selon l'invention, on peut éliminer la totalité ou même une portion du TBS présent dans un produit de type diacétal/triacétal pour accroître sa teneur en diacétal par emploi d'un solvant relativement non polaire. Le tableau III montre les résultats d'extraction de produits constitués de DBS/TBS avec des solvants relativement non polaires, le toluène et le trichloro-1,1,1 éthane. On utilise un rapport liquide/solide de 10:1 comme dans le cas de l'utilisation du méthanol précédemment décrite. On obtient une élévation importante de la teneur en DBS en particulier dans le cas du trichloro-1,1,1 éthane. La récupération du produit désiré est également élevée. Dans le cas du trichloro-1,1,1 éthane, on concentre l'extrait liquide pour éliminer le solvant et laisser un résidu présentant un rapport DBS/TBS de 8:92.

Exemple 18

On introduit dans un ballon muni d'un agitateur, une solution aqueuse à 70% de D-sorbitol (52 g ; 0,2 mole) et de l'acide sulfurique à 48% (87,1 g). On ajoute ensuite goutte à goutte 31,5 g (0,3 mole) de benzaldéhyde en agitant énergiquement en une heure et quarante cinq minutes. Pendant l'addition la température du mélange réactionnel s'élève de 24 à 28°C et il se forme un solide jaune pâle. On poursuit l'agitation de la suspension pendant une heure et trente minutes. On verse le contenu du ballon dans de l'hydroxyde de sodium aqueux à 8% en agitant énergiquement pour neutraliser l'acide. On sépare le solide par filtration, et on le lave à l'eau froide jusqu'à

un pH de 5,5. On met le produit solide en suspension dans l'eau à 90°C pendant 30 minutes puis on filtre et on lave la matière avec une nouvelle quantité d'eau chaude. On sèche le produit dans une étuve sous vide jusqu'à poids constant. Le rendement est de 42 g, soit un rendement calculé en dibenzylidène sorbitol de 78% par rapport au poids du benzaldéhyde utilisé. Le point de fusion de la poudre blanchâtre est de 197-202°C alors que le point de fusion du dibenzylidène sorbitol indiqué dans la littérature est de 224°C. Les résultats de l'analyse élémentaire sont les suivants : C = 68,7% ; H = 6,05%. Les valeurs théoriques pour $C_{20}H_{22}O_6$ sont : C = 67,8% ; H = 6,2%.

Exemple 19

On utilise un mode opératoire pratiquement semblable à celui de l'exemple 18, si ce n'est qu'on porte la quantité de benzaldéhyde à 41 g (0,39 mole). Dans ce cas, le rendement en produit est de 50,8 g (74% par rapport au benzaldéhyde), mais le point de fusion est plus bas : 175-179°C. Analyse élémentaire, trouvée : C = 69,1 ; H = 6,0%.

Exemple 20

Selon un mode opératoire semblable à celui de l'exemple 18, mais avec une quantité réduite de benzaldéhyde (21,2 g ; 0,2 mole) on obtient un rendement en produit solide de 25,2 g (70% par rapport au benzaldéhyde). Le point de fusion de ce produit est à nouveau inférieur : 173-177°C. Analyse élémentaire, trouvée : C = 67,5 ; H = 5,8%.

Exemple 21

On reprend à nouveau le mode opératoire de l'exemple 18 mais on réduit la concentration en acide sulfurique de 48% à 32% en poids. Après achèvement de l'addition du benzaldéhyde et de la période ultérieure d'agitation, la quantité de matière solide est relativement faible. On chauffe le mélange réactionnel à 70°C pendant une heure puis on refroidit pendant une nuit ce qui solidifie la masse réactionnelle. On traite comme précédemment décrit pour obtenir 36,1 g de produit (rendement 52% par rapport au benzaldéhyde) fondant à 170-175°C. Analyse élémentaire, trouvée : C = 68,9 ; H = 6,2%.

Les valeurs des points de fusion obtenues dans les exemples 18 à 21 illustrent l'amélioration de la pureté du dibenzylidène sorbitol que l'on obtient selon le procédé de l'invention dans lequel on maintient le rapport molaire du sorbitol au benzaldéhyde à une valeur déterminée et on met le benzaldéhyde en contact avec le D-sorbitol de telle sorte que ces composés réagissent pratiquement simultanément ce qui empêche la formation de produits secondaires indésirables.

Bien entendu diverses modifications peuvent être apportées par l'homme de l'art aux dispositifs ou procédés qui viennent d'être décrits uniquement à titre d'exemples non limitatifs sans sortir du cadre de l'invention.

TABLEAU I

Catalyseur constitué d'acide chlorhydrique						
Exemple n°	Mode opératoire	Rapport molaire benzaldéhyde/sorbitol	Concentration de l'acide	Rendement en produit		Point de fusion (°C)
				g	%	
1	A	2:1	15%	110	64	185-200
2	A	1,5:1	15%	75	58	183-195
3	A	1:1	15%	48	55	192-200
4	A	2:1	18%	108	62	194-206
5	A	1,25:1	18%	69	64	203-210
6	B	1,75:1	18%	101	66	83:17
7	B	1,5:1	18%	89	68	84:16
8	B	1,25:1	18%	76	69	88:12
9	B	0,75:1	18%	42	63	91:9

* Rendement par rapport au benzaldéhyde utilisé.

TABLEAU II

Catalyseur constitué d'acide sulfurique						
Exemple n°	Mode opératoire	Rapport molaire bensaldéhyde / sorbitol	Concentration de l'acide	Rendement en produit g *	Rapport normalisé DBS/TBS du produit	Point de fusion (°C)
10	A	2:1	36%.	111	64	189-197
11	B	1:1	36%.	64	71	91:9
12	A	2:1	40%.	112	65	80:20
13	A	1,25:1	40%.	82	75	190-198
14	B	1,25:1	40%.	85	77	86:14
15	B	1,25:1	40%.	84	76	205-214
16	B	1:1	40%.	73	83	212-216
17	B	1:1	45%.	70	78	215-221

* Rendement par rapport au bensaldéhyde utilisé.

Nota : les exemples 14 et 15 correspondent à une expérience en double.

304 103

TABLEAU III

Solvant	Conditions d'extraction	Rapport DBS/TBS initial	Rapport DBS/TBS final	Récupération
Méthanol	1 extraction ~ 60 °C	94:6	93:7	~ 90%
Toluène	3 extractions ~ 80 °C	92:8	95:5	~ 85%
Trichloro-1,1,1 éthane	3 extractions ~ 70 °C	97:8	98:2	~ 90%

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour produire un diacétal de sorbitol et d'un aldéhyde aromatique, caractérisé en ce qu'il consiste à : mélanger une quantité efficace de D-sorbitol dans une solution aqueuse d'un acide minéral de façon à former un mélange aqueux homogène contenant une quantité 5 catalytique de l'acide minéral, mélanger progressivement une quantité efficace d'un aldéhyde aromatique dans le mélange aqueux homogène à un débit suffisant pour permettre une réaction pratiquement spontanée avec le D-sorbitol et former une suspension aqueuse contenant le diacétal brut, cette quantité efficace d'aldéhyde aromatique étant 10 la quantité suffisante pour que le rapport molaire du D-sorbitol à l'aldéhyde aromatique soit compris entre environ 1:0,75 et environ 1:1,75, neutraliser la suspension aqueuse, séparer le diacétal brut de la phase liquide de la suspension aqueuse neutralisée, laver le diacétal brut séparé avec de l'eau pour éliminer les impuretés de 15 type monoacétal présentes dans ce diacétal brut, sécher le diacétal lavé pour éliminer pratiquement toute l'eau résiduelle puis récupérer le diacétal produit purifié et pratiquement sec.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on choisit l'aldéhyde aromatique parmi le benzaldéhyde, l'o-, le p- et 20 le m-méthylbenzaldéhyde, l'anisaldéhyde et les benzaldéhydes substitués dont le noyau benzène comporte 1 à 3 substituants choisis parmi les radicaux alkyle inférieurs comportant moins de 5 atomes de carbone, méthoxy, mono- et dialkylamino, nitro et halogéno.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on choisit l'aldéhyde aromatique parmi le benzaldéhyde, le m- et le p-méthylbenzaldéhyde, le m- et le p-chlorobenzaldéhyde et le m- et le p-bromobenzaldéhyde.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte en plus un stade de lavage du diacétal brut séparé, en deux 30 étapes, une première où l'on utilise une quantité efficace d'eau maintenue à une température d'environ 20 à environ 40°C pour éliminer tous les sels résiduels formés par suite de la neutralisation de la suspension aqueuse et une seconde effectuée à une température plus élevée pour éliminer d'autres impuretés de type monoacétal présentes 35 dans le diacétal brut.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'acide est l'acide chlorhydrique et la quantité d'acide présente dans le mélange aqueux est comprise entre environ 10 et 25 % en poids par rapport à la quantité totale d'eau présente dans le mélange réactionnel.

10 6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'acide est l'acide sulfurique et la quantité d'acide présente dans le mélange aqueux est comprise entre environ 30 et 60 % en poids par rapport à la quantité totale d'eau présente dans le mélange réactionnel.

15 7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport molaire du D-sorbitol à l'aldéhyde aromatique est compris entre environ 1:1 et environ 1:1,5.

8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on soumet le diacétal purifié pratiquement sec à une purification complémentaire par extraction avec un solvant relativement non polaire pour éliminer les impuretés de type triacétal.

10 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le solvant relativement non polaire est le toluène ou le trichloro-1,1,1 éthane.

15 10. Procédé pour préparer un diacétal, caractérisé en ce qu'il consiste à : mélanger une quantité efficace de D-sorbitol à une solution aqueuse d'un acide minéral pour former un mélange pratiquement homogène contenant une quantité catalytique de cet acide minéral, mélanger progressivement une quantité efficace d'un aldéhyde aromatique dans le mélange aqueux homogène à un débit suffisant pour permettre une réaction pratiquement spontanée avec le D-sorbitol et former une suspension aqueuse contenant le diacétal brut, cette quantité efficace d'aldéhyde aromatique étant la quantité suffisante pour qu'on obtienne un rapport molaire du D-sorbitol à l'aldéhyde aromatique d'environ 1:0,75 à environ 1:1,75, séparer le diacétal brut de la phase liquide de la suspension aqueuse, neutraliser le diacétal brut séparé avec un mélange alcalin aqueux, laver le diacétal brut neutralisé avec de l'eau pour éliminer les impuretés de type monoacétal présentes dans le diacétal brut, sécher le diacétal lavé pour éliminer pratiquement toute l'eau résiduelle, puis purifier ce diacétal séché par extraction avec un solvant relativement non

polaire pour éliminer les impuretés de type triacétal et récupérer un diacétal produit très purifié pratiquement sec.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'on choisit l'aldéhyde aromatique parmi le benzaldéhyde, l'*o*-, le *p*- et le *m*-méthylbenzaldéhyde, l'anisaldéhyde et les benzaldéhydes substitués dont le noyau benzène comporte 1 à 3 substituants choisis parmi les radicaux alkyle inférieurs comportant moins de 5 atomes de carbone, méthoxy, mono- et dialkylamino, nitro et halogéno.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'on choisit l'aldéhyde aromatique parmi le benzaldéhyde, le *m*- et le *p*-méthylbenzaldéhyde, le *m*- et le *p*-chlorobenzaldéhyde et le *m*- et le *p*-bromobenzaldéhyde.

BRUXELLES, 10th JULY 1980
P. P. Milliken Research
Corporation

P. P. ON BUREAU VANDEN HAEGHEM

Spelz