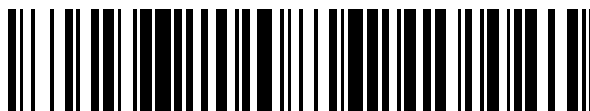


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 587 353**

51 Int. Cl.:

C07H 15/18 (2006.01)

C08K 5/06 (2006.01)

C08K 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.06.2005 PCT/EP2005/053052**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.01.2006 WO06005681**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.06.2005 E 05756858 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.05.2016 EP 1765843**

54 Título: **Proceso de preparación de una composición pulverulenta de acetal de alditol**

30 Prioridad:

09.07.2004 FR 0407714

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

24.10.2016

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**WYART, HERVÉ y
STOLL, KLAUS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 587 353 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

Proceso de preparación de una composición pulverulenta de acetal de alditol

La presente invención se refiere a un nuevo proceso para la preparación de una composición de acetal de alditol en polvo o pulverulenta.

- 5 Se refiere también a una composición pulverulenta de acetal de alditol que se puede obtener de acuerdo con este proceso y que ha mejorado las características, en particular densidad, tamaño de partícula y/o características de flujo.

10 Es ampliamente conocido que acetales de alditol tales como el dibencilideno sorbitol y sus derivados pueden ser utilizados como aditivos, y en particular como agentes nucleantes o agentes clarificantes, para plásticos tales como poliolefinas.

Estos productos se utilizan también como agentes gelificantes o agentes modificadores de la viscosidad para diversos materiales tales como composiciones para uso cosmético o farmacéutico, composiciones adhesivas o pinturas. Estas composiciones se pueden formular también en artículos tales como barras de adhesivos o de material cosmético, por ejemplo, de desodorantes o ambientadores.

- 15 Uno de los principales inconvenientes asociados con el uso industrial de acetales de alditol se refiere a la naturaleza muy pulverulenta y muy adhesiva de estos productos.

Esta naturaleza, que, en particular, produce problemas de flujo, está vinculada, en particular, al hecho de que estos productos, en el momento de su síntesis, se cristalizan de forma natural en forma de partículas individuales o "primarias" de tamaño muy fino y de marcada naturaleza más o menos hidrófoba.

- 20 A modo de ejemplo, diacetales de sorbitol cristalizan naturalmente en forma de agujas o varillas de menos de 15 μm , generalmente entre 5 y 10 μm , de longitud y menos de 2 μm , en general, entre 0.3 y 1 μm , de diámetro.

Este tamaño de partícula fina generalmente se conserva durante las etapas industriales posteriores de neutralización, lavado y a continuación filtración del medio de síntesis.

- 25 También se conserva durante toda o parte de la etapa posterior de secado industrial, dependiendo, inter alia, de las condiciones de secado y en el dispositivo de secado utilizado, y en particular sobre la posible necesidad de eliminar cualquier traza de solvente orgánico que puede ser utilizado durante la síntesis del diacetal de alditol.

En un momento dado, de hecho, puede haber o puede no ser la formación de aglomerados de partículas primarias, dentro del polvo durante el secado.

- 30 En cualquier caso, si existe o no es la formación de dichos aglomerados durante dicho secado, los polvos de acetal de alditol industriales comercializados todos muestran esta naturaleza muy pulverulenta y adhesiva. Esto da lugar a dificultades en las operaciones industriales de transporte, embolsado, dosificación, mezcla, almacenamiento, limpieza y similares.

- 35 En particular, los polvos de acetal de alditol fácilmente forman "arcos", esto es propensos a "construir puentes" dentro de los tanques de almacenamiento y/o tuberías de transporte. Esto evita o impide el transporte, dosificación y/o la evacuación de éstos, en las tolvas de alimentación y en los sistemas de dosificación de las unidades industriales, por ejemplo, de unidades destinadas para la preparación de plásticos o de aditivos para plásticos.

El término "plástico" tiene la intención de significar poliolefinas, en particular, todos los polímeros a base de propileno y/o de etileno, poliamidas, poliésteres termoplásticos, resinas vinílicas, resinas acrílicas y mezclas de los mismos.

- 40 Este problema de flujo de las formas pulverulentas de acetales de alditol hasta ahora sólo se podía resolver, en la práctica industrial, haciendo uso, por los fabricantes y/o usuarios de estos productos, de dispositivos adaptados, tales como sistemas o tolvas de alimentación neumáticos específicos, cuyo revestimiento interior está cubierto con TEFLON.

- 45 Además del hecho de que tales dispositivos pueden ser costosos y/o complejos, no siempre hacen posible evitar los fenómenos de "arqueo" antes mencionados o, al menos, los fenómenos de obstrucción en tolvas, sistemas de dosificación o, aguas abajo, tornillos transportadores en espiral de transporte de las mezclas a las unidades para la preparación de los plásticos o los materiales gelificados.

Por otra parte, en realidad dentro de las composiciones de los materiales en los que ha sido posible introducir y dosificar de forma satisfactoria, los acetales de alditol pueden mostrar una pobre capacidad para dispersar. Este fenómeno puede inducir, especialmente en los plásticos y materiales gelificados, un deterioro más o menos

pronunciados o heterogeneidad de las características finales de dichos materiales (aspecto general, organoléptico, óptico, mecánico, etc., características).

Se han propuesto diversas tecnologías con el fin de superar los problemas mencionados anteriormente de mala dispersabilidad de acetales de alditol, en particular de dibencilideno sorbitol y de sus derivados. Por ejemplo, JP-A-60/101,131, ha descrito el secado y después la molienda fina de un diacetal de alditol previamente tratado con ácido tereftálico en presencia de un surfactante aniónico.

También se ha recomendado, la liofilización de un gel de diacetal de alditol en un solvente como se revela en JP-A-62/253,646. El producto liofilizado así obtenido tiene una densidad "empaquetado a granel" que es baja, es decir, del orden de 100 g/L, en cualquier caso, se redujo de forma muy significativa (por un factor de aproximadamente 3) en comparación con el diacetal de alditol de partida.

Más recientemente, EP-A-569.198 ha propuesto la molienda ultrafina de composiciones de diacetal de alditol que contienen aglomerados en dispositivos apropiados, combinando un lecho fluidizado y una turbina de muy alta velocidad (molino de chorro), con el fin de obtener productos que tienen un tamaño de partícula "ultrafino", en particular caracterizado por un índice "d 97" como máximo igual a 30 µm.

En la lectura del Ejemplo 2 de dicho documento, parece que un tratamiento de molienda ultrafina aplicado a dibencilideno sorbitol de la marca "Millad® 3905" se acompaña de una disminución muy significativa (por un factor de aproximadamente 3.3) en la densidad "empaquetado a granel" del producto.

Aún más recientemente, otras formas de tecnología se han recomendado con el fin de mejorar la dispersabilidad de diacetales de alditol, y en particular: la preparación, por secado/pulverización, de un polvo fino basado en una mezcla de un diacetal de alditol y un fosfito particular, dicha mezcla que ha sido solubilizada de antemano en un solvente (EP-A-651,006), o el secado extenso y molienda, en particular en un dispositivo de secado instantáneo, de un diacetal de alditol húmedo, el producto secado/molido obtenido tiene un contenido de agua residual muy bajo (0.01%) y una densidad aparente del orden de aproximadamente 200 g/L (JP-A-09/048,783).

Resulta de ello que los medios recomendados para garantizar una buena dispersabilidad de acetales de alditol en plásticos y otros materiales son generalmente complejos y/o costosos, o incluso peligrosos, en particular debido al hecho de que implican la utilización de materiales de secado específicos, materiales de molienda específicos y/o solventes específicos.

Además, como se indica, estos medios tienen en general el objetivo o el efecto de disminuir de manera significativa la densidad de los acetales de alditol, lo que aumenta el carácter de polvo y la peligrosidad de los mismos (riesgos de explosión y de inhalación) y deteriora la capacidad del mismo para fluir.

Recientemente, diversas proposiciones se han hecho con el fin de mejorar las propiedades de flujo de composiciones de diacetal de alditol, sin disminuir, o incluso mejorando al mismo tiempo, otras características físicas, organolépticas y/o aplicativas de dichas composiciones.

Este es el caso de WO-A-99/033776, que recomienda el uso de un aditivo seleccionado entre los tocoferoles y polioles con el fin de mejorar el flujo y/o la estabilidad de dichas composiciones.

Muy preferiblemente, la mezcla del aditivo y el polvo de acetal de alditol se lleva a cabo en condiciones de frío y se mantienen estas condiciones de frío durante la formulación posterior y/o etapa de densificación, esta etapa consiste ventajosamente en una etapa de compactación que genera una muy alta densificación del producto.

Por su parte, EP-A-962,459 describe composiciones de diacetal de alditol en las que un aglutinante se ha distribuido de manera uniforme, no sólo en la superficie, sino dentro de dichas partículas. Esta distribución sólo se puede obtener después de haber llevado a cabo el proceso

con hinchazón previo de la diacetal de alditol en un solvente.

Se dice que el solvente puede ser agua, pero, en la práctica, todos los muchos ejemplos de ese documento prevén a partir de un polvo de diacetal de alditol que es posteriormente, directa o indirectamente, hinchado en un solvente orgánico que puede ser polar (etanol, metanol) y/o del tipo "hidrocarburo alicíclico" (ciclohexano).

La dispersión o "suspensión" del diacetal de alditol en el solvente se mezcla luego uniformemente con el aglutinante, siendo el último, en la mayoría de dichos ejemplos, un ácido graso o no graso.

Este proceso es complicado, ya que, antes de llevar a cabo la granulación de la mezcla, generalmente realizada a una temperatura de secado como máximo igual a 80 °C, es aconsejable para eliminar cualquier solvente orgánico que pueda estar contenido en dicha mezcla.

- Las características, en particular las características de densidad, de flujo y tamaño de partícula, de las composiciones granuladas obtenidas directamente al final de la etapa de secado no son de ninguna manera dadas en detalle, ya que, de acuerdo con estos ejemplos, dichas composiciones se pulverizan directamente sobre un mezclador doméstico durante 10 minutos con el fin de volver a obtener los polvos. Sólo se indican las características de estas composiciones finales de este modo pulverizadas.
- 5 EP-A-964,029 describe un proceso para la granulación y la formulación de un polvo de diacetal de alditol utilizando un aglutinante, en condiciones, en particular las condiciones de presión y temperatura, que deberían permitir (muy) alta densificación del polvo inicial y la agregación de sus partículas constituyentes por medio del aglutinante, la última necesidad de tener que adherirse a, o incluso para cubrir, total o parcialmente, cada partícula de diacetal.
- 10 La granulación/formulación a presión de la composición de diacetal de alditol, en particular, puede llevarse a cabo en un extrusor como se describe en los ejemplos de dicha patente.
- En todos estos ejemplos, se hace uso de polvos de diacetal de alditol que, antes de la extrusión, se mezclan a temperatura relativamente alta (180 °C) con diversos aglutinantes. Los detalles de las características, en particular la densidad, características de flujo y tamaño de partícula, de la mezcla intermedia aún no granulada en la extrusora no se dan.
- 15 JP59-20362 también revela composiciones que comprenden dibencilideno sorbitol mezclado con un antioxidante.
- Se ha encontrado ahora un medio, que lo hace posible, simplemente, no peligrosamente y relativamente económico, para proporcionar composiciones de acetal de alditol, en particular composiciones de dibencilideno sorbitol ("DBS") y de sus derivados, exhibiendo características físicas, pero también aplicativas que corresponden a las necesidades industriales actuales, lo que significa, en particular:
- 20 a) de ninguna manera requiere el uso y por lo tanto la eliminación de cualquier solvente orgánico,
- b) de ninguna manera requiere la disposición previa de un acetal de alditol en forma de un polvo, incluyendo la de un polvo fino,
- c) de ninguna manera requiere la disposición subsiguiente de medios de tratamientos físicos particulares, tales como dispositivos de molienda
- 25 o pulverización, por extrusión, por compactación, por secado a temperaturas muy altas (≥ 180 °C), etc.,
- d) hace que sea posible obtener composiciones cuyas características de densidad y tamaño de partículas y cuya naturaleza no adhesiva son especialmente apropiadas para procesos industriales de transporte, embolsado, dosificación, mezcla, almacenamiento, limpieza o similares,
- 30 e) hace que sea posible la obtención de composiciones cuyas características aplicativas, por ejemplo, en los campos de aditivos para plásticos o materiales gelificados, son de ninguna manera afectados, o están incluso mejoradas, y
- f) hace que sea posible la obtención de composiciones cuya composición y características organolépticas son, desde un punto de vista normativo, pero también industrial y comercial, también totalmente apropiado para las necesidades de los usuarios.
- 35 Esto significa que se agrupe con los otros dos productos específicos a saber, 1) una composición de acetal de alditol seleccionados tanto en virtud de su naturaleza acuosa y en virtud de su concentración de materiales sólidos o contenido de sólidos (SC) y 2) uno o más antioxidantes.
- Más precisamente, un objeto de la presente invención es un proceso para la preparación de una composición pulverulenta de acetal de alditol, que comprende
- 40 a) mezclar, en presencia o ausencia de otros constituyentes, una composición de acetal de alditol acuosa que tiene un contenido de sólidos (SC) de entre 40 y 75%, en particular de entre 45 y 72%, con respecto al peso de la composición de acetal de alditol acuosa total, y un antioxidante en forma sólida o líquida o una composición antioxidante en forma sólida o líquida, que contiene uno o más antioxidantes, y
- b) secado posterior de la mezcla obtenida en a).
- 45 Para los fines de la presente invención, el término "acetal de alditol" pretende significar, en particular, diacetales de alditol, especialmente los resultantes de la deshidrocondensación de un alditol que contiene cinco o seis átomos de carbono con un aldehído benzoico.

Dicho alditol puede en particular ser seleccionado entre el grupo que comprende sorbitol, xilitol, manitol, ribitol, arabitol e iditol. Se puede modificar, por ejemplo, en el último átomo de carbono de su cadena, por ejemplo, por introducción de un grupo carboxílico, y por lo tanto puede consistir en un gluconato o un xilonato.

- 5 El aldehído benzoico utilizado para el propósito de la preparación de los acetales de alditol que se pueden utilizar según la invención puede ser, en particular benzaldehído o 1-naftaldehído, o uno cualquiera de sus derivados respectivos.

Preferiblemente, el aldehído benzoico utilizado es un benzaldehído o uno cualquiera de sus derivados, por ejemplo, los sustituidos, en una o más posiciones del anillo aromático, con un grupo alquilo, alcoxilo, bis-oxi-alquileo, hidroxilo, halógeno, tioalquilo o sulfoalquilo.

- 10 Cuando el benzaldehído es sustituido en varios lugares, sus sustituyentes pueden ser o no ser idénticos. Los sustituyentes pueden formar también un anillo carbo- o heterocíclico con la unidad estructural benzaldehído aromático.

- 15 Ventajosamente, el benzaldehído es sustituido en uno, dos o tres lugares con un grupo alquilo, en particular metilo o etilo, con un grupo halógeno, en particular un grupo clorado o fluorado, con un grupo hidroxilo y/o con un grupo alcoxilo, en particular un grupo metoxi. La sustitución se prefiere, en particular, en la posición 2- (orto), la posición 3- (meta) y/o la posición 4- (para) del benzaldehído.

- 20 Preferiblemente, el acetal de alditol es un diacetal de alditol escogido del grupo que comprende 1,3: 2,4-di (bencilideno) sorbitol (en lo sucesivo denominado como "DBS"), 1,3: 2,4-di (benciliden)xilitol (en lo sucesivo denominado como "DBX") y sus derivados, en particular derivados alquilados y/o halogenados, preferiblemente elegidos entre DBS y sus derivados alquilados.

Particularmente ventajoso, el diacetal de alditol es escogido entre los derivados metilados de DBS, en particular los obtenidos por deshidrocondensación de sorbitol con un benzaldehído que es metilado, al menos, en la posición 3 o la posición 4 de su anillo (posiciones respectivas "meta" o "para").

Los derivados sustituidos con alquilo de DBS son preferiblemente:

- 25 1,3:2,4-di-(4-etilbencilideno) sorbitol,
1,3:2,4-di-(4-metilbencilideno) sorbitol,
1,3:2,4-di-(3-metilbencilideno) sorbitol, y
1,3:2,4-di-(3,4-dimetilbencilideno) sorbitol.

- 30 La expresión "composición de acetal de alditol acuosa" se entiende que significa cualquier composición cuya fase líquida no contiene solvente orgánico o contiene suficientemente poco solvente(s) orgánico(s). Esto significa por ejemplo que la relación en peso de, en primer lugar, agua a todos los solventes orgánicos eventualmente presentes en dicha fase líquida es mayor que 2/1, preferiblemente mayor que 3/1, y más particularmente mayor de 5/1 o 10/1. La composición de acetal de alditol acuosa es preferiblemente libre o esencialmente libre de cualquier solvente orgánico.

- 35 De manera característica, el contenido de sólidos (SC) de dicha composición acuosa es entre 40 y 75%, en particular entre 45 y 72%, con respecto al peso total de la composición acuosa. Este SC puede ser ventajosamente entre 45 y 65%. Otros ejemplos de SC son entre 47 y 72%, entre 48 y 72% y entre 50 y 65%.

Estos valores son preferiblemente, en general, muy significativamente más altos que los de las dispersiones de acetal de alditol o "suspensiones" constituidas por los medios de síntesis, en la fase acuosa, de estos productos.

- 40 En cualquier caso, estos valores difieren fundamentalmente de los valores de SC mucho más altos (> 95%) de los polvos de acetal de alditol comerciales.

La composición de acetal de alditol acuosa utilizada de acuerdo con la invención se proporciona muy ventajosamente como un material húmedo que no se formula y no pulverulentos y que no fluye libremente.

- 45 De acuerdo con una realización preferida, dicha composición es una torta de filtración obtenida después de la síntesis, en un medio acuoso, del acetal de alditol.

El término "torta de filtración" pretende significar cualquier composición, que pueden o no pueden ser neutralizados, después de haber sufrido al menos una etapa que consiste en la filtración, de prensado y/o de cualquier otro medio

equivalente de eliminación parcial de la fase acuosa fase contenida en la dispersión o "suspensión" constituida por el medio de síntesis original, que puede o no puede ser neutralizado.

Esta eliminación de la fase acuosa puede llevarse a cabo ventajosamente en un filtro de correa de vacío que puede ser equipado, en su parte final, con una prensa de correa, también bajo vacío.

- 5 En el curso de constitución de la dispersión acuosa original, dicha torta de filtración puede o no puede haber sufrido al menos una etapa de lavado y/o al menos una etapa de neutralización, en particular por medio de agua y/u otras composiciones acuosas pulverizadas sobre dicha torta. Muy ventajosamente, el agua utilizada para estos procesos de lavado y neutralización es caliente y tiene una temperatura de entre aproximadamente 30 y 90 °C, en particular de entre aproximadamente 40 y 85 °C.
- 10 La torta de filtración utilizada de acuerdo con la invención puede o no puede también haber sido sometida a al menos una etapa que consiste en la fragmentación que es más o menos gruesa, pero eso no significa sin embargo modificar la naturaleza húmeda y no pulverulenta de la misma. Dicha etapa puede, en particular, se llevará a cabo por medio de cables de acero en la que los fragmentos de la torta, ya que se descarga de la correa del filtro o de la prensa. También puede llevarse a cabo en un dispositivo del tipo "ruptura de terrones" o "ruptura de arco".
- 15 A modo de ejemplo, dicha torta de filtración puede consistir en una composición de 1,3: 2,4-di- (4-metilbenciliden) sorbitol ("MDBS") que tiene un SC de aproximadamente 50% y una temperatura de 45 -50 °C, resultante de las etapas de filtración, lavado (en condiciones de calor), neutralización (en condiciones de calor), presionado y, por último, de fragmentación de gruesos, etapas que se llevan a cabo utilizando una suspensión acuosa de MDBS un SC relativamente bajo (< 10%).
- 20 La torta de filtración se puede preparar, por ejemplo, como se describe en US-A-5,023,354. Por lo tanto, una realización preferida de la presente invención se refiere a un proceso en donde la composición de acetal de aldito acuosa utilizada se prepara mediante un proceso que comprende las siguientes etapas:

acetalización en un medio acuoso que comprende agua como solvente solo y en presencia de un catalizador ácido mediante la introducción en dicho medio bajo agitación de un aldehído benzoico y un aldito que tiene 5 o 6 átomos de carbono, la relación molar inicial del aldehído benzoico con el aldito siendo menor que 2/1,

25 opcionalmente neutralizar por medio de una base de la mezcla resultante, que es en forma de una suspensión acuosa que consiste de un sólido y de una fase líquida,

separación de la fase sólida y,

opcionalmente, lavado de la fase sólida separada con agua tibia, y

- 30 posteriormente filtración para obtener una torta de filtración del producto final en su forma húmeda,

el catalizador ácido se selecciona del grupo que consiste de ácidos arilsulfónicos,

el ácido arilsulfónico y el aldehído benzoico están en una relación molar que es inicialmente mayor que 0.6, y

la acetalización se lleva a cabo a una temperatura inferior a aproximadamente 45 °C.

Las siguientes realizaciones preferidas se refieren a la preparación de la torta de filtración:

- 35 (1) el aldito se introduce preferiblemente en el medio de reacción en forma de una solución acuosa, la concentración en aldito de este último no excede aproximadamente 30%.
- (2) El aldito, al ser introducido en el medio acuoso, se encuentra en solución acuosa, la concentración en aldito de la dicha solución acuosa siendo entre 20 y 30%.
- (3) El catalizador ácido se selecciona del grupo que consiste en ácidos fenilsulfónico y naftilsulfónico.
- 40 (4) El catalizador ácido se selecciona del grupo que consiste en ácido paratoluensulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido 5-sulfosalicílico y ácido naftalenosulfónico.
- (5) El aldehído benzoico es un benzaldehído no sustituido o sustituido en el núcleo fenilo por al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en grupos alquilo inferior que tienen 1 a 4 átomos de carbono.
- (6) El aldehído benzoico es benzaldehído sustituido en el núcleo de fenilo por el grupo metilo o etilo.
- 45 (7) Para la preparación de dibencilidensorbitol, el aldito es sorbitol y el aldehído benzoico es benzaldehído.

(8) Para la preparación de bis[para-etilbencilideno]sorbitol, el alditol es sorbitol y el aldehído benzoico es paraetilbenzaldehído.

(9) Para la preparación de bis[para-metilbencilideno]sorbitol, el alditol es sorbitol y el aldehído benzoico es para-metilbenzaldehído.

5 (10) Para la preparación de bis[3,4-dimetilbencilideno]sorbitol, el alditol es sorbitol y el aldehído benzoico es 3,4-dimetilbenzaldehído.

(11) Para la preparación de dibencilidenoxilitol, el alditol es xilitol y el aldehído benzoico es benzaldehído.

(12) La relación molar de aldehído benzoico/ácido arilsulfónico inicial es entre 0.6/1 y 1.5/1.

(13) La relación molar de aldehído benzoico/ácido arilsulfónico inicial es entre 0.6/1 y 1/1.

10 (14) La acetalización se lleva a cabo a una temperatura entre 15 ° y 45 °C.

(15) La acetalización se lleva a cabo a una temperatura entre 20 ° y 40 °C.

(16) La acetalización se lleva a cabo a una temperatura entre 30 ° y 40 °C.

15 (17) Una vez que la acetalización se ha llevado a cabo a su fin, el medio de reacción resultante se neutraliza a un valor pH entre aproximadamente 7 y 7.5 por medio de un agente alcalino seleccionado del grupo que consiste en hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y bicarbonato de sodio.

Un ejemplo preferido para la preparación de la torta de filtración se describe a continuación:

Condiciones comunes:

Concentración de sorbitol: aproximadamente 25% en peso.

Catalizador: ácido paratoluensulfónico (APTS) relación molar ácido/sorbitol = 1.25.

20 Temperatura: aproximadamente 30 °C.

Tiempo: aproximadamente 5h30.

En un recipiente de reacción de 2 L cilíndrico equipado con una doble carcasa y un dispositivo giratorio de agitación equipado con una turbina de 3 palas, se introducen 728 g de una solución acuosa de sorbitol con 25% materia seca (1 mol), 215 g de ácido paratoluensulfónico (1.25 moles) y 190.8 g de benzaldehído (1.8 moles).

25 Esta mezcla acuosa se lleva, bajo agitación, a una temperatura de 30 °C, luego se mantuvo en estas condiciones durante un plazo de 5 horas y 30 minutos aproximadamente. El medio de reacción así obtenido se neutraliza con una solución de hidróxido de sodio al 10% hasta que se alcanza un valor de pH en el entorno de 7.2, después se filtró al vacío en un filtro del tipo BUCHNER. A continuación, la torta de filtración resultante se resuspendió opcionalmente en agua caliente (aproximadamente 60 °C), a continuación, se filtró de nuevo. La torta de filtración
30 obtenida contiene materia seca de aproximadamente 50%.

De acuerdo con la invención, la composición de acetal de alditol acuosa, por ejemplo, la torta de filtración se ha descrito anteriormente, posteriormente se mezcla con un antioxidante en forma sólida o líquida o una composición antioxidante en forma sólida o líquida.

35 El término antioxidante tiene por objeto significar, en particular, todos los antioxidantes ya descritos o utilizados para la estabilización de plásticos o materiales gelificados, incluyendo en combinación con acetales de alditol.

Estos compuestos, en particular, pueden corresponder a los descritos en el capítulo 1, titulado "antioxidantes" de la 5ª Edición del libro "Plastics Additives Handbook" (2001) Carl Hanser Verlag, Munich (Alemania), o a cualquier mezcla de al menos dos cualesquiera de estos compuestos.

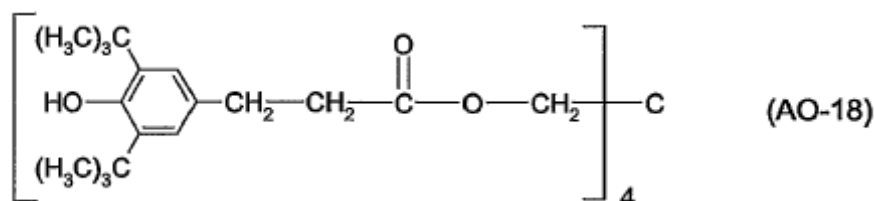
40 En particular, podrán ser compuestos cuya estructura química está de acuerdo con una de las dadas en el pasaje correspondiente a las páginas 98 a 108 del capítulo 1 del libro antes mencionado.

De acuerdo con una primera variante, el antioxidante es un antioxidante fenólico, preferiblemente no contiene una cadena de alquilo larga de ácidos grasos.

De acuerdo con una segunda variante, dicho antioxidante es un compuesto que es sólido a 20 °C, preferiblemente un compuesto que tiene un punto de fusión entre 100 y 140 °C.

De manera particularmente ventajosa, dicho antioxidante es un antioxidante fenólico que no contiene una cadena de alquilo larga de ácidos grasos y que tiene un punto de fusión entre 100 y 140 °C.

- 5 Más preferiblemente, dicho antioxidante es tetrakis[metileno-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxihidrocinnamato)]metano que tiene la siguiente estructura y que se hace referencia en lo sucesivo como (AO-18).



- 10 Ahora se ha encontrado que, bajo las condiciones específicas del proceso que es el objeto de la invención, la mezcla de este compuesto con una composición de acetal de alditol acuosa tal como, por ejemplo, una torta de filtración de MDBS, puede hacer que sea posible obtener, después de una etapa de secado convencional, una composición pulverulenta que tiene al mismo tiempo, con respecto a un polvo de MDBS convencional:

una densidad de empaquetado significativamente aumentada,

un tamaño de partícula significativamente aumentado,

una dispersabilidad significativamente mejorada en plásticos,

- 15 una falta de capacidad de adhesivo, y por lo tanto mejores propiedades de flujo.

Esta es sin perjudicar las características organolépticas (en particular características de color y olor) y características aplicativas (en particular como un agente de nucleación o un agente clarificante para plásticos) de la composición pulverulenta resultante.

- 20 Esto es a diferencia de un aditivo tal como estearato de calcio que, en las mismas condiciones, no significa que sea posible proporcionar simultáneamente todos estos efectos y/o proporcionar el mismo grado.

Esta también es a diferencia de una composición que consiste en una simple mezcla física de, en primer lugar, un polvo comercial de MDBS y, en segundo lugar, un polvo del mismo antioxidante (AO-18).

- 25 En el contexto del proceso que es el objeto de la invención, se prefiere mezclar la composición de acetal de alditol acuosa como se define anteriormente y el antioxidante o la composición antioxidante de acuerdo con una relación en peso entre 50/1 y 4/1, expresado como peso seco de la composición de acetal de alditol acuosa a peso seco del antioxidante o composición antioxidante.

Aún más ventajosamente, esta relación en peso es entre 25/1 y 5/1, especialmente entre 20/1 y 6/1.

Como se ha indicado, dicho antioxidante o composición antioxidante se puede utilizar en forma sólida o líquida.

- 30 A modo de ejemplo, es posible mezclar un polvo del antioxidante tal como el antioxidante anteriormente mencionado (AO-18), y la torta de filtración de MDBS que contiene 50% de SC y fragmentado como se describe anteriormente, en un dispositivo de la "ruptura de arco" de identificación se encuentra inmediatamente después del dispositivo de fragmentación.

- 35 También es posible pulverizar, dispersar o pulverizar antioxidante (AO-18) prederretido en una torta de MDBS que ya ha sido neutralizado, pero que está todavía en el curso de ser tratados en el filtro de correa o la prensa de correa y que aún no ha experimentado, en particular, la etapa de fragmentación mínima.

La mezcla de la etapa a) del proceso de acuerdo con la invención puede durar desde unos pocos segundos a varias horas.

La etapa de secado b) se lleva a cabo a continuación, con el fin de convertir la mezcla resultante, un material húmedo que no fluye libremente, en una composición pulverulenta y seca.

Esta etapa b) se puede llevar a cabo en cualquier dispositivo, tal como secadores de vacío, secadores de lecho fluidizado, secadores neumáticos, secadores "flash", secadores de microondas, etc.

- 5 De acuerdo con una realización preferida particular, se lleva a cabo a una temperatura relativamente baja, esto es, como máximo igual a 150 °C, preferiblemente entre 50 y 150 °C, y en particular entre 55 °C y 145 °C. La temperatura más alta, alcanzada por la mezcla durante dicha etapa de secado b) puede ser ventajosamente entre 90 °C y 145 °C, en particular entre 110 °C y 140 °C.

Como resultado de esto, se proporciona un medio que hace posible la obtención de composiciones pulverulentas acetal de alditol que han mejorado las características físicas, y en particular:

que fluyen libremente,

- 10 que tienen una densidad de empaquetado a granel, como se define en otra parte, al menos igual a 0.30 kg/L, preferiblemente entre 0.35 y 0.55 kg/L, y/o

que tienen un índice de tamaño de partícula "d 97", como se define en otra parte, de más de 30 micras, en particular entre 35 y 100 micras.

- 15 Este medio hace que sea posible preparar, en particular, como un nuevo producto industrial, una composición pulverulenta de acetal de alditol, que contiene desde 2 a 20% en peso de al menos un antioxidante fenólico, estos porcentajes se expresan como peso seco total de antioxidante(s) con respecto al peso seco total de dicha composición.

El antioxidante fenólico puede ser en particular un compuesto que no contiene una cadena de alquilo larga de ácidos grasos y/o que es sólido a 20 °C.

- 20 Preferiblemente, dicha composición pulverulenta fluye libremente.

De manera muy ventajosa, esta nueva composición también se caracteriza porque:

el acetal de alditol se elige de DBS y derivados alquilados de DBS, y

el antioxidante fenólico es el antioxidante mencionado anteriormente (AO-18), esto es, es tetrakis[metileno-3-(3,5-di-(tert)-butil-4-hidroxihidrocina-2,6-di-tert-butoxi)] metano.

- 25 Todas las composiciones descritas anteriormente son particularmente apropiadas para la preparación o la estabilización de plásticos o materiales gelificados o para la preparación de aditivos destinados a dichos plásticos o materiales gelificados.

Será posible entender la invención aún más a fondo a partir de los ejemplos que siguen, que no están destinados a limitar la presente invención y sólo se ofrece únicamente a efectos de ilustración.

- 30 **Ejemplo 1:**

Una composición de diacetal de alditol acuosa que se puede utilizar de acuerdo con la presente invención se prepara a partir de una dispersión, que contiene 5% de SC, de partículas finas de MDBS. Esta dispersión puede ser, por ejemplo, sintetizada en una fase acuosa de acuerdo con las enseñanzas generales de US-A-5,023,354.

- 35 Dicha dispersión se filtra a través de un filtro de correa de vacío de tipo RT proporcionada por la empresa Pannevis BV. En este mismo dispositivo, la torta de filtración se lava a continuación mediante pulverización de agua caliente (aproximadamente 80 °C) y después se neutralizó por pulverización de una solución de agua que contiene sodio, también caliente, y, por último, se presiona en una prensa de correa, que también funciona al vacío y equipado con cuatro rodillos de presión accionados neumáticamente.

- 40 La torta de filtración neutralizada obtenida de esta manera, tiene un contenido de sólidos (SC) de aproximadamente 50% y una temperatura de aproximadamente 45 °C.

Como se descarga desde el dispositivo, esta se fragmenta por medio de un conjunto de 3 alambres de acero inoxidable de 1.5 mm de diámetro, se estiró transversalmente a la dirección de descarga.

- 45 La torta de MDBS así fragmentada cae directamente en un dispositivo D2 17 DMR 100 del tipo "ruptura de arco /dosificación", equipado con un brazo raspador y proporcionado por la empresa Pari. Por lo tanto, constituye una composición de diacetal de alditol acuosa que tiene un SC seleccionado, que puede ser utilizado en el proceso de acuerdo con la invención.

Esta composición acuosa se mezcla, en el mismo dispositivo de ruptura de arco, con el antioxidante pulverulento comercialmente disponible (AO-18) (= IRGANOX® 1010 como vendido por la empresa Ciba Specialty Chemicals, Inc.).

- 5 La etapa de mezcla a) se lleva a cabo aquí con una relación en peso, expresado sobre una base seca, en primer lugar, de la torta de filtración de MDBS con el antioxidante de aproximadamente 6.7/1.

Esta etapa continúa en un tornillo sinfín de alimentación que alimenta a continuación un dispositivo de secado durante aproximadamente 5 horas.

- 10 La etapa de secado b) de acuerdo con la invención que aquí se lleva a cabo en un secador al vacío con un volumen total de 2360 litros, proporcionada por la empresa Guedu y equipado con una camisa suministrada con vapor a una presión de 2 bar (temperatura: aproximadamente 140 °C). El secado se mantiene hasta que la temperatura alcanzada por la mezcla es al menos 130 °C y en particular es del orden de 133 ± 2 °C.

Después de aproximadamente 14 horas de secado, una composición pulverulenta de acetal de alditol, en este caso de MDBS, que contiene aproximadamente el 13.4% (en base seca) del antioxidante (AO-18), está en el presente caso obtenidos, que:

- 15 fluye libremente,

no tiene capacidad adhesiva,

tiene características organolépticas, en particular las características de blancura y olor, que son al menos equivalentes a las de los polvos comerciales de MDBS, que exhiben características mejoradas incluso en términos de miscibilidad y dispersabilidad en polímeros de forma suave y esponjosa o granulada.

- 20 Esta nueva composición de MDBS (en adelante designada "Composición A") también ha mejorado las características de densidad y tamaño de partícula, en particular, empaquetado a granel y las características del índice de tamaño de partícula "d97".

La densidad de empaquetado a granel se estudia de forma convencional, de acuerdo con los principios generales tales como las mencionadas en el párrafo "<616> BULK DENSITY AND TAPPED DENSITY" de la farmacopea USP.

- 25 En el presente caso, esta densidad de empaquetado a granel o masa de volumen aparente del embalaje, expresada en kg/L, se determina por medio de un medidor de volumen golpeando ligeramente del tipo "STAV 2003" proporcionado por J. Engelsmann AG, de acuerdo con el protocolo a continuación.

El cilindro (probeta graduada de 250 ml estandarizada) que contiene el polvo se somete a una primera serie de 10 grifos. A continuación, se determina la densidad aparente del polvo así golpeada.

- 30 La densidad aparente del mismo polvo introducido en el mismo cilindro, pero que hayan sufrido, respectivamente, 20, 30, 40, 50, 100, 150, 200, 250 y, por último, 500 grifos, se determina de la misma manera.

- 35 La densidad compactada del polvo en cuestión se corresponde con el valor más alto, en kg/L, así determinada, que ha sido posible porque se ha alcanzado el valor "máximo" incluso antes de que el cilindro se había sometido a los 500 grifos y, por ejemplo, este valor no haber cambiado de manera significativa entre la prueba llevada a cabo con 100 grifos y la que se lleva a cabo con 500 grifos.

Por lo tanto, la composición A de acuerdo con la invención, obtenida de acuerdo con el presente ejemplo 1, tenía una densidad compactada de 0.45 kg/L.

El índice de tamaño de partícula "d97" de un polvo es un valor, expresado en micras (μm), que se ha utilizado convencionalmente para varias décadas para ilustrar el tamaño máximo de partículas de un polvo.

- 40 Más precisamente, si un polvo se caracteriza en este documento por un "d97" de X μm , esto significa que el 97%, en volumen, de las partículas que constituyen dicho polvo tiene un tamaño de partículas de menos de estos X μm , siendo determinado dicho tamaño en este documento:

por fase líquida de tamaño de partículas por difracción láser, y

de acuerdo con el método descrito a continuación.

- 45 De acuerdo con este método, 50 mg de la composición pulverulenta a estudiar se dispersan, con agitación durante 2 minutos (agitador magnético a 600 rpm), en 20 ml de agua de la que las burbujas se han quitado de antemano (desgasificación con helio) y que contiene 0.2%, en peso, de un surfactante no iónico del tipo fenol etoxilado de

alquilo, en este caso de Nonarox®1030 proporcionado por la empresa Seppic SA. La dispersión resultante se somete, a temperatura ambiente, para el tratamiento de ultrasonido durante 15 minutos y a una potencia de 50 W.

- 5 Las características de tamaño de partícula de dicha dispersión tratada de este modo, se determinan en un medidor de partículas con láser, en este caso de tipo la "Coulter LS 230" de Beckman Coulter, equipado con un módulo de pequeño volumen y el uso de agua desgasificada a la temperatura ambiente que contiene 0.08 %, en peso, de Nonarox®1030 como medio portador.

Un "blanco" se realiza con respecto a este medio de portador de acuerdo con la recomendación del manual de instrucciones del medidor de partículas con láser.

- 10 La medición de tamaño de partículas se lleva a cabo de acuerdo con la teoría de Fraunhofer, utiliza muy comúnmente como un método de cálculo, y seleccionando el PIDS (Intensidad de Polarización

Módulo de dispersión diferencial). La velocidad de la bomba se ajusta en la posición 30. La duración de cada análisis es de 90 segundos. Para cada composición, 3 análisis se llevan a cabo.

De acuerdo con el método, que acaba de ser dado en detalle, se obtiene un valor medio índice "d97" de 97.3 µm para la composición A de acuerdo con la invención.

- 15 Al escanear electromicroscopía, dicha composición A muestra, junto con las partículas no aglomeradas de MDBS primarias, un número muy grande de aglomerados cuyo tamaño es muy variable y está generalmente entre aproximadamente diez µm y varios cientos de µm.

- 20 Cuando una fotografía de la composición A se toma en un electromicroscopio de barrido (Quanta FEG 200), con una ampliación de 340 veces, se observa la presencia de muchos aglomerados más o menos ovoides, o incluso prácticamente esféricos, en forma, generalmente entre aproximadamente 30 y 120 µm de tamaño y formado por una multitud de partículas primarias de MDBS atrapados entre sí. Teniendo en cuenta el valor "d97" encontrado más arriba, esto es, casi 100 µm, se puede concluir que estos aglomerados son suficientemente sólidos para no haber sido destruidas significativamente por las condiciones, que son, sin embargo, drásticas, de dispersión y de tratamiento utilizado para el propósito de/durante la medición de tamaño de partículas.

- 25 Pruebas aplicativas mostraron, además, que la composición A perfectamente podría ser bien utilizada como un agente de nucleación, y en particular un agente de clarificación, para poliolefinas.

En particular, en idénticas condiciones, esta composición A no genera un número significativamente mayor de "manchas blancas" en una composición de polipropileno de un polvo de MDBS comercial.

Ejemplo 2:

- 30 Como se describió anteriormente para la composición A, las características de densidad compactada e índice de tamaño de partícula "d97" de las composiciones B a D de acuerdo con la invención y T1 y T2 se determinan como comparaciones.

Estas composiciones se obtienen, respectivamente, de la siguiente forma:

- 35 Composición B obtenible bajo las mismas condiciones como la composición A, a partir de una torta de filtración de MDBS que contiene un 50% de SC, excepto que las condiciones para el secado de la mezcla se modifican de manera que dicha mezcla alcance una temperatura del orden de 133 ± 2 °C en aproximadamente 16 horas (en lugar de aproximadamente 14 horas).

- 40 Composición C obtenible bajo las mismas condiciones como la composición A, a excepción de que a) la relación en peso (en base seca) de la torta de filtración de MDBS (que contiene un 50% de SC) a IRGANOX®1010 es 8/1 (en lugar de 6,7/1), y b) el secado dura aproximadamente 17 horas y 30 minutos.

Composición D obtenible bajo las mismas condiciones como la composición A, a excepción de que a) la relación en peso (en base seca) de la torta de filtración MDBS (que contiene un 50% SC) a IRGANOX®1010 es 10/1 (en lugar de 6,7/1), y b) el secado dura aproximadamente 13 horas y 10 minutos.

- 45 Composición T1 obtenible por mezcla física simple, lleva a cabo durante 5 horas y a 30 °C, de un polvo MDBS comercial que tiene una densidad compactada de menos de 0,3 kg/L y un índice de "d97" de menos de 30 µm y la IRGANOX® 1010 antioxidante, la relación en peso (en base seca) del polvo de MDBS, siendo el polvo antioxidante 10/1.

Composición T2 obtenible bajo las mismas condiciones como composición A, excepto que el aditivo se mezcla con la torta de filtración MDBS de acuerdo con una relación en peso (en base seca) de 6.7/1 no consiste de un antioxidante fenólico, pero de estearato de calcio.

5 La siguiente tabla reitera los valores medios de densidad compactada ("TD" en kg/L) y para índice "d97" de tamaño de partícula ("d97" en μm) de las composiciones de la A a la D, T1 y T2.

	TD kg/L	d97 μm
Composición A	0.45	93.5
Composición B	0.47	62.3
Composición C	0.47	58.4
Composición D	0.48	67.4
Composición T1	0.28	43.1
Composición T2	0.30	24.3

Estos resultados confirman que, llevando a cabo el proceso de acuerdo con la invención, es posible obtener composiciones pulverulentas acetal de alditol que tienen características de densidad y tamaño de partícula que se mejoran al mismo tiempo y de manera significativa.

10 Esta mejora no se puede conseguir para una simple mezcla física de un polvo acetal de alditol comercial y el antioxidante (Composición T1).

La sustitución del antioxidante IRGANOX®1010 con estearato de calcio (composición T2) no significa que sea posible, ya sea, para lograr esta mejora, en cualquier caso, en las condiciones previstas en este documento.

15 Esta sustitución también reduce la capacidad de flujo libre de la composición T2, que tiene una cierta capacidad adhesiva relacionada con la naturaleza intrínseca del estearato de calcio.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de una composición pulverulenta de acetal de alditol, que comprende
 - a) mezclar, en presencia o ausencia de otros constituyentes, una composición de acetal de alditol acuosa que tiene un contenido de sólidos (SC) de entre 40 y 75%, con respecto al peso de la composición total de acetal de alditol acuosa, y
 - un antioxidante en forma sólida o líquida o una composición antioxidante en forma sólida o líquida, que contiene uno o más antioxidantes, y
 - b) secado de la mezcla obtenida en a).
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el acetal de alditol es 1,3:2,4-di(bencilideno) sorbitol ("DBS") o un derivado del mismo o 1,3:2,4-di(bencilideno) xilitol ("DBX") o un derivado del mismo.
3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el acetal de alditol es
 - 1,3:2,4-di-(4-etilbencilideno) sorbitol,
 - 1,3:2,4-di-(4-metilbencilideno) sorbitol,
 - 1,3:2,4-di-(3-metilbencilideno) sorbitol, o
 - 1,3:2,4-di-(3,4-dimetilbencilideno) sorbitol.
4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición de acetal de alditol acuosa es una torta de filtración obtenida después de la síntesis, en un medio acuoso, del acetal de alditol.
5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el antioxidante es un derivado de fenol.
6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el antioxidante es un compuesto que es sólido a 20 °C.
7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el antioxidante es un derivado de fenol que no contiene una cadena de alquilo larga de ácidos grasos y que tiene un punto de fusión entre 100 y 140 °C.
8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el antioxidante es tetrakis[metileno-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxihidrocinnamato)] metano.
9. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde
- en la etapa a), la composición de acetal de alditol acuosa y el antioxidante o composición antioxidante se mezclan en una relación en peso de entre 50/1 y 4/1, expresada como peso seco de la composición de acetal de alditol acuosa a peso seco del antioxidante o la composición antioxidante.
10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en donde dicha relación en peso es entre 25/1 y 5/1.
11. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde
- la etapa b) se lleva a cabo a una temperatura como máximo igual a 150 °C.
12. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 11, en donde
- en la etapa de secado b), la temperatura más alta alcanzada por la mezcla es entre 90 °C y 145 °C.
13. Una composición pulverulenta de acetal de alditol obtenible de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene una densidad compactada de al menos igual a 0.30 kg/L.
14. Una composición pulverulenta de acetal de alditol obtenible de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene un índice de tamaño de partícula "d97" superior a 30 micras.
15. Una composición pulverulenta de acetal de alditol, que
- contiene desde 2 a 20% en peso de uno o más antioxidantes, estos porcentajes que se expresan como peso seco total del(los) antioxidante(s) con respecto al peso seco total de dicha composición,
- tiene una densidad compactada de entre 0.35 y 0.55 kg/L, y

tiene un índice de tamaño de partícula "d97" entre 35 y 100 micras.

16. Una composición de acuerdo con la reivindicación 15, en donde el antioxidante es un derivado de fenol que no contiene una cadena de alquilo larga de ácidos grasos y/o que es sólido a 20 °C.

17. Una composición de acuerdo con la reivindicación 15, en donde

5 el acetal de alditol es 1,3: 2,4-di (bencilideno)sorbitol o un derivado alquilado de 1,3:2,4-di(bencilideno) sorbitol, y el antioxidante fenólico es tetrakis[metileno-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxihidrocinnamato)] metano.

18. El uso de una composición pulverulenta de acetal de alditol obtenible de acuerdo con la reivindicación 1, para la preparación de plásticos o materiales gelificados o para la preparación de aditivos destinados a dichos plásticos o materiales gelificados.

10 19. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición de acetal de alditol acuosa tiene un contenido de sólidos (SC) entre 47 y 72%, con respecto al peso de la composición total de acetal de alditol acuosa.