

19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

11) N° de publication : **2 883 877**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

21) N° d'enregistrement national : **05 03241**

51) Int Cl<sup>8</sup> : C 07 D 493/04 (2006.01), C 07 D 307/00

12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 01.04.05.

30) Priorité :

43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 06.10.06 Bulletin 06/40.

56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71) Demandeur(s) : *ROQUETTE FRERES Société anonyme — FR.*

72) Inventeur(s) : FUERTES PATRICK et WYART HERVE.

73) Titulaire(s) :

74) Mandataire(s) : CABINET PLASSERAUD.

54) **PROCEDE DE PREPARATION DE COMPOSITIONS DE DIESTER(S) DE DIANHYDROHEXITOL.**

57) La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'une composition de diester(s) de dianhydrohexitol, caractérisé en ce qu'il comprend une étape au cours de laquelle on soumet une composition de dianhydrohexitol à une estérification par un acide carboxylique en présence d'un catalyseur acide et d'acide hypophosphoreux.

De préférence, l'acide hypophosphoreux est introduit:  
- en une quantité comprise entre 0,05 et 2 %, en poids, de dianhydrohexitol (sec/sec), ou  
- selon un ratio pondéral acide hypophosphoreux / catalyseur acide inférieur à 1/1 (sec/commercial).

Ce procédé permet d'obtenir de nouvelles compositions de diester(s) de dianhydrohexitol, par exemple de diesters d'isosorbide, d'isomannide et/ou d'isoidide, sélectionnées par leurs caractéristiques de richesse en diester(s) et/ou de coloration et utilisables dans de nombreux domaines industriels, en particulier dans les compositions de matières plastiques.

FR 2 883 877 - A1



**PROCEDE DE PREPARATION DE COMPOSITIONS DE DIESTER(S) DE  
DIANHYDROHEXITOL**

La présente invention a pour objet un nouveau  
5 procédé de préparation de compositions de diester(s) de  
dianhydrohexitols tels que l'isosorbide, l'isoidide,  
l'isommanide ou l'isogalactide.

Elle concerne également, en tant que produits  
industriels nouveaux, certaines de ces compositions,  
10 sélectionnées notamment par leurs caractéristiques de  
richesse en diester(s) et/ou de coloration.

Elle vise enfin l'utilisation des compositions  
précitées dans différents domaines industriels, en  
particulier dans les matières plastiques.

15 La préparation d'esters d'anhydrohexitols est  
connue depuis plus de 60 ans et a notamment été décrite  
dans les brevets ci-dessous mentionnés, publiés dans les  
années 40 au nom de la Société Atlas Powder Company :

- US 2,322,820 relatif à la préparation de compositions  
20 de monoesters d'hexitans (sorbitan, mannitan) et/ou  
d'hexides (sorbide = isosorbide ou  
mannide = isomannide),
- US 2,322,821 relatif à la préparation de compositions  
de monoesters d'isosorbide ou d'isommanide, lesdites  
25 compositions pouvant contenir des taux significatifs  
de diesters d'hexides,
- US 2,387,842 relatif à la préparation de diesters ou  
diesters mixtes d'isosorbide ou d'isommanide.

Dans ce dernier brevet, la préparation de diesters  
30 est exemplifiée soit à partir d'un hexitol (sorbitol,  
mannitol) soit d'un dianhydrohexitol (isosorbide ou  
isommanide). La possibilité de partir d'un  
monoanhydrohexitol (ou hexitan) est également évoquée  
sans être exemplifiée.

En tout état de cause, que l'on parte d'hexitol ou de dianhydrohexitol, la réaction proprement dite d'estérification se fait systématiquement en la présence de toluène en tant que moyen d'élimination d'eau et, dans  
5 la quasi-totalité des exemples, en présence d'un catalyseur acide, ce dernier étant toujours de l'acide sulfurique concentré.

Après neutralisation et rinçage à l'eau, le milieu réactionnel subit uniquement un traitement d'évaporation  
10 du toluène sous vide.

Les esters obtenus sont alors testés comme plastifiants de matières plastiques (chlorure, chloro-acétate et butyrol de polyvinyle).

A la même époque, le brevet GB 613,444 évoque la  
15 préparation, à partir d'isosorbide, de di-tétrahydrofurcate ou di-butyrates d'isosorbide avec élimination d'eau en continu par reflux puis simple distillation sous vide du milieu réactionnel.

Les esters d'isosorbide sont présentés comme de bons  
20 agents de ramollissement ou plastifiants de résines et de matériaux celluloses.

En 1953, Y. HACHIYAMA et I. HAYASHI (Techno. Repts. Osaka Univ. 1953, Vol. 3, pp. 191-200) confirment l'intérêt des diesters d'isosorbide comme  
25 plastifiants de polychlorure de vinyle (PVC). L'estérification se fait en présence d'acide sulfurique ou d'acide para-toluène sulfonique (APTS) et, dans la quasi-totalité des exemples, en présence de toluène ou de xylène. Il n'est pas fait mention d'un quelconque moyen  
30 additionnel de traitement, en particulier de purification.

Le brevet US 3,023,223 décrit la préparation d'isoidide (1,4-3,6 dianhydro L-itol) en précisant simplement que par estérification avec des acides

mono-carboxyliques, il peut être converti en diesters utilisables comme plastifiants de résines synthétiques.

Le brevet US 3,454,603 décrit la préparation d'isoidide et d'isosorbide en précisant que par  
5 estérification avec des acides ou esters gras, ils peuvent être transformés en agents tensio-actifs.

A titre illustratif il est fait uniquement référence à la préparation potentielle de monostéarates d'isoidide ou isosorbide en présence de 0,05 % d'APTS à 200°C  
10 pendant 4 heures sous atmosphère inerte.

Le brevet JP 44-2964 décrit la préparation d'agents tensio-actifs à base d'esters de monoanhydrohexitols, en l'occurrence d'esters de sorbitan de type « SPAN ». Les auteurs précisent que pour obtenir une moindre coloration  
15 finale desdits esters, il convient de mettre en œuvre un système catalytique associant obligatoirement et dans des proportions très précises, un agent alcalin (par exemple du carbonate de sodium) et, soit de l'acide phosphorique, soit de l'acide hypophosphoreux ou leurs sels. Il  
20 apparaît que l'acide phosphorique permet, dans ces conditions, d'atteindre une coloration moins prononcée que celle obtenue avec l'acide hypophosphoreux. Cependant, cette coloration ne semble pas acceptable et impose la mise en œuvre d'un traitement supplémentaire de  
25 décoloration par du chlorite de sodium ou de l'eau oxygénée.

Le brevet EP 65.267 confirme l'usage de catalyseurs alcalins dans la préparation d'esters d'anhydrohexitols et la nécessité d'opérer un traitement de blanchiment par  
30 eau oxygénée (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) en vue d'obtenir des produits présentant une coloration correcte.

A la même époque, le brevet US 4,297,290 publié en 1981 décrit la fabrication d'esters de sorbitan selon laquelle la réaction d'estérification se fait en présence

d'une base et à une température n'excédant par 215°C en vue d'obtenir des produits de coloration améliorée.

5 Selon les exemples de ce brevet, l'estérification se fait cependant en présence de charbon actif comme moyen de décoloration.

En outre, le milieu réactionnel est a) neutralisé par de l'acide phosphorique en vue d'en limiter la coloration lors d'un test de stabilité à 93°C puis b) traité par de l'eau oxygénée et, à chaque fois, filtré en présence de terre de diatomées.

10 Beaucoup plus récemment, le brevet EP 1.058.711 exemplifie la préparation de diesters particuliers d'isosorbide ou d'isomannide en vue de leurs utilisations comme solvants ou plastifiants de polymères.

15 Cette préparation se fait à partir de dianhydrohexitols, en présence de 4 % d'APTS et d'un solvant (xylène). Le brut réactionnel refroidi est traité par un autre solvant (diéthyl éther) puis rincé à l'eau (sodée). Selon les exemples, les rendements en diesters vont de 86 à 95 %.

20 En dernier lieu, le brevet EP 1.278.752 décrit un procédé amélioré de préparation d'esters de sorbitan ou d'isosorbide par mise en œuvre caractéristique d'un catalyseur acide de type résine échangeuse d'ions acide macroporeuse. Selon les auteurs, cette mise en œuvre doit permettre d'obtenir avec de hauts taux de conversion (98 % - 100 %) des produits présentant une coloration substantiellement améliorée et donc permettre de s'affranchir de toute étape de distillation.

25 Cette amélioration de coloration est présentée comme résultant de la possibilité d'effectuer, grâce aux dites résines macroporeuses, une réaction d'estérification à une température inférieure à 150°C.

30 Par ailleurs, les auteurs soulignent la possibilité d'obtenir les mêmes effets en partant, non pas

d'isosorbide, mais de sorbitol ou de sorbitan dès lors que la réaction de déshydratation se fait à température relativement basse (120-125°C) avant d'augmenter cette température à 140-150°C en vue de l'estérification proprement dite.

En tout état de cause, ce procédé présente le désavantage d'être coûteux du fait même de l'utilisation desdites résines macroporeuses. En effet, outre leur prix élevé, ces catalyseurs sont mis en œuvre dans des proportions importantes, à savoir de l'ordre de 13 % (en poids sec / poids sec d'isosorbide) selon les exemples de ce brevet.

La majorité desdits exemples montrent par ailleurs :

1. la nécessité toujours présente de distiller le milieu réactionnel en vue d'éliminer l'acide gras (acides n-octanoïque ou 2-éthylhexanoïque) en excès,

2. la nécessité d'éliminer la résine macroporeuse et ce, par filtration du milieu réactionnel préalablement refroidi à 60-80°C,

3. la nécessité de traiter ensuite ledit milieu réactionnel avec du charbon actif après avoir cependant réchauffé ledit milieu à une température de 80-100°C.

Indépendamment de la quantité exacte de charbon actif mise en œuvre après élimination de la résine macroporeuse, ladite quantité n'étant pas précisée dans ce brevet EP 1.278.752, on peut admettre que le procédé ainsi envisagé est complexe en pratique puisqu'il impose deux étapes de filtration, l'une pour éliminer la résine macroporeuse, la seconde pour éliminer le charbon actif.

Il n'en reste pas moins que ce procédé ne permet pas d'obtenir un milieu réactionnel traité sur charbon actif, évaporé ou non, qui soit véritablement incolore.

Au mieux, ce milieu est qualifié de « jaune pâle » (« pale yellow »), sans d'ailleurs que ne soit indiquée la moindre valeur de coloration en fonction d'une

quelconque technique de mesure qui aurait été elle-même décrite.

L'EXEMPLE 5 de ce brevet décrit l'obtention finale d'une composition de 2,5 di-n-octanoate d'isosorbide, apparemment moins colorée, puisque qualifiée de  
5 « virtuellement claire comme de l'eau » (« virtually « water-white » ») sans qu'aucune mesure de coloration n'ait été effectuée.

En tout état de cause, le procédé décrit  
10 spécifiquement dans cet EXEMPLE 5 est compliqué et coûteux puisqu'il envisage :

a) la mise en œuvre de charbon actif en deux endroits et en des quantités importantes, à savoir  
1) près de 7 % (en sec / isosorbide sec) pendant la  
15 réaction d'estérification puis encore 2) près de 3,5 % (sec / sec) après distillation,

b) un double traitement, après distillation du milieu réactionnel résultant, par 1) un solvant organique, en l'occurrence du n-hexane puis 2) du charbon  
20 actif (cf. supra).

Ce procédé est d'autant plus compliqué et coûteux qu'en outre, la résine macroporeuse mise en œuvre de manière concomitante au charbon actif lors de la réaction d'estérification ne peut pas, dans le cas présent, être  
25 réutilisée efficacement puisqu'elle est polluée par ledit charbon et par les espèces colorantes qu'il a lui-même absorbées.

En ce qui concerne spécifiquement la préparation de diesters de dianhydrohexitols, il apparaît que malgré les  
30 moyens à la portée de l'homme de l'art, notamment susceptibles d'aider à la purification et/ou la décoloration de ces produits et plus largement des esters d'anhydrohexitols, il n'a pas été possible jusqu'à ce jour de disposer d'un procédé industriel qui soit à la

fois simple, économique, performant et sans danger et en particulier un procédé qui, simultanément :

5 a) n'impose pas la mise en œuvre obligatoire de résines macroporeuses lors de la réaction d'estérification mais soit applicable également à des catalyseurs plus classiques et moins onéreux tels que, par exemple, l'acide sulfurique ou l'APTS,

10 b) permette d'obtenir des degrés élevés de richesse en diesters de dianhydrohexitols, à savoir des richesses supérieures à 90 %, de préférence au moins égales à 95 % et ce, sans obligatoirement mettre en œuvre un moyen de purification autre qu'un traitement classique de distillation et en particulier sans utilisation du moindre solvant organique,

15 c) n'impose pas la mise en œuvre obligatoire de plusieurs étapes de traitement par charbon actif et/ou de quantités importantes (à savoir supérieures à 3-4 %, en particulier au moins égales à 5 %, exprimées en sec/sec par rapport à la quantité de dianhydrohexitol de départ) de charbon actif en vue d'obtenir des produits de coloration acceptable,

20 d) n'impose pas la mise en œuvre obligatoire d'eau oxygénée en vue d'obtenir des produits de coloration acceptable,

25 e) permette d'améliorer encore la coloration de compositions intermédiaires ou finales de tels diesters et ce, sans nuire à l'économie générale du procédé,

30 f) soit avantageusement applicable non seulement à la préparation de diesters d'isosorbide ou d'isommanide, préparation relativement documentée dans l'art antérieur, mais encore à celle de diesters d'autres dianhydrohexitols et en particulier à la préparation, jamais véritablement exemplifiée jusqu'alors, de diesters d'isoidide.

Et le mérite de la Demanderesse est d'avoir trouvé, après de nombreux travaux de recherche et d'analyse, qu'un tel moyen consistait en un procédé présentant la double caractéristique :

5           1) de partir obligatoirement de dianhydrohexitol, et non pas d'hexitol ou d'hexitan (monoanhydrohexitol), en tant que matière première et,

          2) de mettre en œuvre obligatoirement lors de l'estérification a) un catalyseur acide et b) de l'acide  
10 hypophosphoreux.

La Demanderesse a tout d'abord observé lors d'une première série d'études, qu'il n'était pas possible, en partant d'hexitol (par exemple de sorbitol), de préparer une composition présentant une richesse en diester de  
15 dianhydrohexitol (par exemple en di-n-octanoate d'isosorbide) dépassant ou même atteignant la valeur de 85 %. Parmi les très nombreux catalyseurs acides testés, les résines macroporeuses se sont révélées, à cette occasion, être les plus efficaces sans toutefois  
20 permettre d'obtenir une richesse en diesters supérieure à 78-81 % environ. Un catalyseur classique tel que l'APTS n'a pas permis ici d'atteindre une richesse en diester de 70 % et ce, même en faisant varier les conditions opératoires (ratio APTS/sorbitol, conditions de mise en  
25 œuvre de l'acide n-octanoïque, températures de réaction...). En effet, en partant d'hexitol comme matière première, il a été observé dans tous les cas, y compris en présence de résine macroporeuse comme catalyseur, une co-production très importante d'espèces autres que le(s)  
30 diester(s) recherché(s), en particulier de tri- et tétraesters de monoanhydrohexitol (par exemple de tri- et tétraoctanoates de sorbitan).

C'est pourquoi, lors d'une seconde série d'études, la Demanderesse a pris résolument le parti d'utiliser un  
35 dianhydrohexitol (par exemple l'isosorbide) en tant que

matière première en vue de préparer tout diester recherché (par exemple le di-octanoate d'isosorbide).

Et à cette occasion, il a été constaté que non seulement il était possible d'atteindre des valeurs élevées de richesse en diester(s) sans obligatoirement  
5 mettre en œuvre une résine macroporeuse mais en utilisant tous types de catalyseurs acides d'estérification, mais encore que la mise en œuvre supplémentaire d'acide hypophosphoreux, lors de la réaction d'estérification,  
10 permettait de procurer des effets spécifiques et particulièrement avantageux en termes de coloration de la composition de diester(s), non seulement à l'état de brut réactionnel mais surtout après que le diester ait subi un traitement d'évaporation (lors de la distillation de l'  
15 acide carboxylique en excès) , éventuellement suivi d'un traitement classique de décoloration par charbon actif et/ou eau oxygénée.

La Demanderesse a notamment constaté que, de façon surprenante et inattendue, la mise en œuvre d'acide hypophosphoreux ( $H_3PO_2$ ) lors de la réaction  
20 d'estérification permettait :

- d'obtenir des bruts réactionnels beaucoup moins colorés qu'avec la mise en œuvre d'acides très proches structurellement tels que l'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ),  
25 plus particulièrement recommandé dans le brevet JP 44-2964 pour les esters de sorbitan, ou l'acide orthophosphoreux ( $H_3PO_3$ ),

- d'obtenir, après évaporation desdits bruts réactionnels, des compositions dont la coloration était  
30 stable, voire améliorée, alors qu'en absence d'acide hypophosphoreux ou en présence de charbon actif lors de l'étape antérieure d'estérification, les compositions obtenues présentaient une coloration significativement dégradée,

- d'obtenir, après évaporation et traitement classique de décoloration, des compositions de diester(s) de dianhydrohexitol de richesse élevée, exemptes de traces de solvants organiques et présentant un niveau de coloration jusqu'alors jamais atteint.

En suite de quoi, la présente invention a pour objet un procédé de préparation d'une composition de diester(s) de dianhydrohexitol, caractérisé en ce qu'il comprend une étape au cours de laquelle on soumet une composition de dianhydrohexitol à une estérification par un acide carboxylique en présence d'un catalyseur acide et d'acide hypophosphoreux.

La composition de dianhydrohexitol utilisée comme matière première peut notamment consister en une composition d'isosorbide, d'isommanide, d'isoidide ou d'isogalactide.

Il peut s'agir d'un mélange entre deux, au moins, de ces dianhydrohexitols.

Cette composition de dianhydrohexitol peut avoir été préalablement obtenue par toute technique connue de déshydratation d'un hexitol ou d'un mélange d'hexitols, généralement suivie, après neutralisation, d'au moins une technique de purification du brut réactionnel ainsi obtenu.

L'étape de purification peut consister en une simple distillation du milieu issu de la déshydratation. En suite de quoi, la composition de dianhydrohexitol consiste en un distillat brut, par exemple en un distillat brut d'isosorbide, d'isommanide et/ou d'isoidide.

Ledit distillat peut cependant avoir subi au moins une étape supplémentaire de purification, et notamment :

- par cristallisation en phase aqueuse ou en phase solvant,

- par concentration sous vide, et/ou,

- par traitement sur résine(s) échangeuse(s) d'ions et charbon actif, sous forme poudre et/ou granulaire, comme décrit dans la demande WO 01/94352 au nom de la Demanderesse.

5 En tout état de cause, qu'il y ait ou non purification après distillation, la composition de dianhydrohexitol mise en œuvre comme matière première dans le procédé selon l'invention, présente  
10 avantageusement une richesse en dianhydrohexitol(s) au moins égale à 95 %, de préférence au moins égale à 98 % et plus préférentiellement encore au moins égale à 98,5 %, ces pourcentages étant exprimés en poids sec total de dianhydrohexitol(s) par rapport au poids sec de ladite composition.

15 L'acide carboxylique mis en œuvre en vue de l'estérification peut notamment consister en tout acide ou tout mélange d'acides décrit dans l'un quelconque des documents précités, en particulier dans l'un des brevets US 2,387,842, EP 65.267, EP 1.058.711 ou WO 01/83488  
20 précités.

Tout acide carboxylique mis en œuvre, seul ou en mélange, peut avantageusement être un acide en C2 à C24. Il peut s'agir, à titre d'exemples, d'acide acétique, d'acide n-octanoïque, d'acide 2 éthylhexanoïque ou de  
25 tout mélange contenant l'un au moins de tels acides.

Le catalyseur acide mis en œuvre en vue de l'estérification peut, comme déjà souligné, être de nature très variée et consister non seulement en une résine macroporeuse, mais également en un autre  
30 catalyseur acide choisi, en particulier, dans le groupe comprenant les résines non macroporeuses, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide para-toluène sulfonique (APTS), l'acide méthanesulfonique, l'acide trifluorométhanesulfonique, l'acide trifluoroacétique,  
35 l'acide trichloroacétique, l'éthyl-2-hexanoate d'étain,

l'acide phosphotungstique et l'acide silicotungstique. Il peut s'agir d'un mélange d'au moins deux des catalyseurs acides précités.

5 La Société Demanderesse a observé que ledit catalyseur acide pouvait avantageusement consister en APTS, en acide méthanesulfonique, ou en acide phosphotungstique.

10 Lorsque le catalyseur acide consiste en une résine, macroporeuse ou non, il peut être introduit en quantité inférieure à la quantité décrite dans les exemples de la demande de brevet WO 01/83488 précitée, i.e. en une quantité inférieure à 13,7 % environ, exprimée en poids commercial par rapport au poids sec de dianhydrohexitol(s) mis en œuvre. Cette quantité peut  
15 notamment être au plus égale à 12 % et notamment comprise entre 5 et 10 %.

Lorsque le catalyseur acide ne consiste pas en une résine, macroporeuse ou non, il peut avantageusement être introduit en une quantité comprise entre 0,05 et 5 %, de  
20 préférence comprise entre 0,2 et 4 %, exprimée comme précisé ci-dessus.

Cette quantité peut notamment se situer entre 0,3 et 3 %, y compris lorsque ledit catalyseur consiste, par exemple, en APTS, acide méthanesulfonique ou acide  
25 phosphotungstique.

Les conditions générales de l'estérification (notamment ratios molaires dianhydrohexitol(s) / acide(s) carboxylique(s), températures et durées réactionnelles, moyens d'élimination de l'eau) sont celles classiquement  
30 mises en œuvre dans la littérature en vue de la préparation recherchée de compositions à richesse élevée en diester(s) de dianhydrohexitol.

Comme souligné précédemment, une caractéristique essentielle de la présente invention est de prévoir, lors

de la réaction d'estérification, la présence spécifique d'acide hypophosphoreux ( $H_3PO_2$ ).

Celui-ci peut être introduit dans le milieu réactionnel simultanément ou non au catalyseur acide et/ou à l'acide carboxylique

Selon une variante, cette introduction est opérée avant le début de la réaction d'estérification, i. e avant l'introduction du catalyseur acide et/ou de l'acide carboxylique.

Selon une variante préférentielle, cette introduction est opérée dès le début de la réaction d'estérification.

De manière avantageuse et quel que soit le moment de son introduction, l'acide hypophosphoreux est introduit en une quantité comprise entre 0,05 et 2 %, de préférence comprise entre 0,1 et 1 %, exprimée en poids sec par rapport au poids sec de dianhydrohexitol(s) mis en œuvre.

Selon une autre variante préférentielle, l'acide hypophosphoreux est introduit, simultanément ou non au catalyseur acide d'estérification, selon un ratio acide hypophosphoreux / catalyseur acide inférieur à 1/1, ledit ratio étant exprimé en poids sec d'acide hypophosphoreux sur le poids commercial de catalyseur acide.

Ledit ratio peut notamment être compris entre 0,01/1 et 0,9/1, de préférence compris entre 0,02/1 et 0,8/1.

Lorsque le catalyseur consiste, entre autres, en ATPS, acide méthanesulfonique ou acide phosphotungstique, ledit ratio peut, par exemple, être avantageusement compris entre 0,05/1 et 0,4/1.

Après estérification, le brut réactionnel est généralement soumis, directement ou non, à au moins une étape de purification. Celle-ci consiste avantageusement en au moins une étape d'évaporation permettant notamment d'éliminer, par distillation, la plus grande partie ou la quasi-totalité, voir la totalité, de tout acide

carboxylique éventuellement encore présent dans ce brut réactionnel.

Lors de cette étape, la composition de diester(s) de dianhydrohexitol est généralement soumise, au sein du réacteur ou de l'évaporateur, à des conditions de températures élevées aptes à colorer ladite composition de manière plus ou moins prononcée.

De préférence, cette étape se fait dans un évaporateur continu.

Un tel dispositif, par exemple de type « à flot tombant » ou mieux, de type « à film raclé » ou « short path », permet de limiter les températures et temps de séjour auxquels sont ainsi soumis les bruts réactionnels.

En suite de quoi, la présente invention concerne un procédé tel que décrit précédemment et caractérisé, en outre, en ce qu'il comprend une étape subséquente d'évaporation du milieu issu, directement ou non, de l'étape d'estérification, ladite étape étant, de préférence, menée dans un évaporateur continu.

En suite de quoi, on dispose d'un moyen permettant de préparer efficacement une composition de diester(s) de dianhydrohexitol présentant une richesse en diester(s) élevée, à savoir au moins égale à 95 %, de préférence au moins égale à 98 %, cette richesse étant exprimée en poids sec total de diester(s) de dianhydrohexitol par rapport au poids sec de ladite composition.

Cette richesse, par exemple en di n-octanoate d'isosorbide (seul diester obtenu), en di n-octanoate d'isoidide (seul diester obtenu) ou en di n-octanoate d'isosorbide + di n-octanoate d'isoidide (obtenus en mélange), peut avantageusement être au moins égale à 98,5 %.

Elle peut être évaluée par toute méthode mise à la disposition de l'homme de l'art et notamment par chromatographie en phase gazeuse, par exemple sur colonne

capillaire diméthylpolysiloxane (DB1) avec utilisation d'un Détecteur à Ionisation de Flamme (« FID »). L'échantillon est injecté sous la forme de dérivé per-triméthylsilylé (bis(triméthylsilyl) trifluoroacétamide (BSTFA) / triméthylchlorosilane (TMCS) / pyridine). Les conditions chromatographiques doivent permettre de chromatographier les composés à partir de l'acide carboxylique (exemple : acide octanoïque ou acide éthylhexanoïque) éventuellement encore présent jusqu'aux tétraesters de monoanhydrohexitols éventuellement présents.

Les diesters de dianhydrohexitols sont repérés par leurs temps de rétention relatifs par rapport au méthyl- $\alpha$ -D-glucopyranoside.

La quantification de ces diesters se fait par la méthode de normalisation interne.

Cependant et comme souligné précédemment, le procédé objet de l'invention permet d'obtenir efficacement des compositions présentant non seulement des richesses élevées en diester(s) mais encore des degrés de « non-coloration » remarquables et pour certains encore jamais atteints jusqu'alors.

La mise en œuvre, conformément à l'invention, d'acide hypophosphoreux lors de l'étape d'estérification permet notamment d'obtenir des compositions de diester(s) de dianhydrohexitol présentant des valeurs d'indice de jaune YI (« Yellow Index ») particulièrement faibles en regard de celles qui auraient été obtenues, si elles avaient été mesurées, en l'absence de cet acide spécifique.

La valeur d'indice de jaune YI est ici mesurée conformément à la norme ASTM D 1925-70, en particulier en utilisant le colorimètre ColorFlex™ et son guide d'utilisation tels que fournis par Hunterlab.

La « source » ou « illuminant » consiste en la « CIE Source C » ou « CIE Illuminant C ».

L'observateur consiste en le « 1931 CIE 2 standard observer ».

5 La Société Demanderesse a constaté que le procédé selon l'invention permettait d'obtenir, après évaporation et avant toute étape complémentaire éventuelle de purification et/ou de décoloration, une composition de diester(s) présentant un indice de jaune YI au plus égal à  
10 50.

De manière tout à fait remarquable, cet indice peut même être au plus égal à 45, voire au plus égal à 40.

Il convient de rappeler, comme déjà souligné, que l'étape d'évaporation a pour effet certes d'augmenter  
15 (très) significativement la richesse en diester(s) de dianhydrohexitol en regard du brut réactionnel de départ mais a généralement également pour effet concomitant, comme l'a vérifié en de très nombreuses occasions la Demanderesse, d'augmenter (très) significativement la  
20 coloration du produit résultant.

Ceci, en particulier, quand l'étape d'estérification se fait soit en absence d'acide hypophosphoreux, soit en la seule présence de charbon actif comme décrit dans l'EXEMPLE 5 de la demande de brevet WO 01/83488 précitée.

25 Il a été constaté, de façon particulièrement surprenante, que la mise en œuvre spécifique d'acide hypophosphoreux lors de l'étape d'estérification permettait d'obtenir ensuite, directement après évaporation, des compositions de diesters présentant une  
30 coloration non dégradée voire améliorée en regard des bruts réactionnels non soumis à évaporation. Cette coloration peut notamment être caractérisée, comme indiqué supra, par un indice de jaune YI au plus égal à 50, valeur maximale ne pouvant être atteinte pour une  
35 composition évaporée obtenue à partir d'une étape

d'estérification menée en absence d'acide hypophosphoreux ou en présence de charbon actif.

La Société Demanderesse considère d'ailleurs comme un produit nouveau et inventif une composition de diester(s) de dianhydrohexitol caractérisée en ce qu'elle  
5 consiste en un produit résultant de l'estérification d'un dianhydrohexitol et d'un acide carboxylique, puis d'une évaporation, et en ce qu'elle présente un indice de jaune YI au plus égal à 50, de préférence au plus égal à 45.

10 Cet indice YI peut même être au plus égal à 40, voire au plus égal à 35.

Ces valeurs sont d'autant plus remarquables qu'en outre elles ne peuvent pas être obtenues pour des compositions du genre en question obtenues classiquement et traitées subséquentment, dans des conditions également  
15 classiques, par du charbon actif ou de l'eau oxygénée.

Ceci n'exclut aucunement d'ailleurs, qu'après les étapes d'estérification puis de purification, notamment par évaporation, le procédé conforme à l'invention puisse  
20 comprendre au moins une étape de traitement de la composition résultante par du charbon actif ou de l'eau oxygénée.

Il a été observé que la mise en œuvre d'acide hypophosphoreux lors de l'étape d'estérification  
25 conformément à l'invention permettait notamment d'obtenir subséquentment, après évaporation puis simple traitement par charbon actif, une composition de diester(s) de dianhydrohexitol présentant un indice de jaune YI au plus égal à 25, voire au plus égal à 20. Ceci est d'autant  
30 plus remarquable que selon les nombreux travaux de recherche et d'analyse effectués par la Demanderesse, de telles valeurs maximales ne pourraient être obtenues, en l'absence de mise en œuvre d'acide hypophosphoreux, que par un traitement associant du charbon actif avec soit de

l'eau oxygénée soit, éventuellement, avec une quantité importante de n-hexane.

La présente invention a donc pour objet une composition de diester(s) de dianhydrohexitol, non  
5 traitée par l'eau oxygénée ou le n-hexane, caractérisée en ce qu'elle présente un indice de jaune YI au plus égal à 25, en particulier au plus égal à 20.

Il a également été constaté que la mise en œuvre d'acide hypophosphoreux lors de l'étape d'estérification  
10 permettait notamment d'obtenir subséquemment, après évaporation et simple traitement par eau oxygénée, une composition de diester(s) de dianhydrohexitol présentant un indice de jaune YI au plus égal à 15, voire au plus égal à 10. Compte-tenu de son expertise, la Demanderesse  
15 considère qu'une telle composition n'a jamais été obtenue dans l'art antérieur ou n'aurait pu être obtenue sauf, peut-être, à imaginer de mettre en œuvre des quantités d'eau oxygénée largement supérieures à celles pouvant être considérées comme « classiques », i.e. des quantités  
20 largement supérieures à 1 - 2 %.

La présente invention a également pour objet une composition de diester(s) de dianhydrohexitol, traitée par l'eau oxygénée et caractérisée en ce qu'elle présente  
25 un indice de jaune YI au plus égal à 15, en particulier au plus égal à 10. Cet indice peut même être au plus égal à 7.

Selon une autre variante, il est en outre prévu qu'après les étapes d'estérification puis de purification, notamment par évaporation, le procédé  
30 conforme à l'invention comprend, dans un ordre quelconque, au moins une étape de traitement par charbon actif et au moins une étape de traitement par eau oxygénée.

Selon un mode préférentiel, l'étape de traitement par charbon actif est effectuée après l'étape de traitement par eau oxygénée.

De manière tout à fait remarquable, il a été observé  
5 que la mise en œuvre d'acide hypophosphoreux lors de l'étape d'estérification conformément à l'invention permettait notamment d'obtenir subséquentment, après évaporation puis traitement par charbon actif et eau oxygénée, une composition de diester(s) de  
10 dianhydrohexitol présentant un indice de jaune YI au plus égal à 9, voire au plus égal à 7.

Ce résultat est d'autant plus surprenant que les nombreux travaux de recherche et d'analyse menés par la Demanderesse ont démontré que des valeurs aussi basses  
15 d'indice de jaune n'avaient en aucun cas été obtenues dans l'art antérieur, y compris selon l'EXEMPLE 5 de la demande de brevet WO 01/83488 précitée mené par ailleurs en présence de n-hexane, et n'auraient pu de toute façon être obtenues et ce, même en imaginant associer entre eux  
20 traitement par charbon actif (y compris dès l'étape d'estérification comme prévu dans l'EXEMPLE 5 précité) et traitement par eau oxygénée, dans des conditions que l'homme de l'art auraient jugées comme raisonnables.

En suite de quoi, la présente invention a également  
25 pour objet une composition de diester(s) de dianhydrohexitol, caractérisée en ce qu'elle présente un indice de jaune YI au plus égal à 9, en particulier au plus égal à 7. Cette valeur peut en outre être au plus égale à 6, voire au plus égale à 5.

30 Ladite composition peut en outre être caractérisée par le fait qu'elle est exempte de traces de n-hexane.

En suite de quoi, on dispose désormais d'un moyen industriel particulièrement simple, économique, performant et sans danger, de préparation de compositions

présentant des richesses élevées en diester(s) de dianhydrohexitol et améliorées en termes de coloration.

Les compositions selon l'invention ou obtenues après purification, notamment par évaporation, selon l'une  
5 quelconque des variantes du procédé selon l'invention présentent avantageusement une richesse en diester(s) au moins égale à 95 %.

Ces compositions peuvent être mises en œuvre, entre autres, dans l'une quelconque des applications décrites  
10 ou envisagées dans l'un quelconque des documents précités de l'état de la technique.

Elles peuvent notamment être utilisées comme additifs, en particulier comme agents plastifiants, solvants, lubrifiants ou tensio-actifs, dans la  
15 préparation de compositions de matières plastiques, de compositions bitumineuses ou résiniques, de compositions celluloses, de compositions destinées aux industries de la chimie, de la pharmacie, de la cosmétologie, de l'alimentation, humaine ou animale.

20 Les compositions selon l'invention peuvent consister, entre autres, en compositions nouvelles de :

- di-acétate d'isosorbide, d'isommanide et/ou d'isoidide,
- di n-octanoate d'isosorbide, d'isommanide et/ou  
25 d'isoidide,
- di-éthyl-2-hexanoate d'isosorbide, d'isomannide et/ou d'isoidide.

Concernant la préparation spécifique de diesters d'isoidide, préparation dont il a été souligné qu'elle  
30 n'avait jamais été véritablement exemplifiée jusqu'alors, il a été constaté en outre que le procédé conforme à l'invention permettait d'obtenir de tels produits dans des conditions encore plus favorables que dans le cas des diesters d'isosorbide et notamment :

- pour des durées réactionnelles d'estérification significativement plus courtes, par exemple en 3,5 heures au lieu de 5 heures, et

5 - des produits, par exemple des bruts réactionnels évaporés, éventuellement traités sur charbon actif, de coloration encore améliorée.

La Société Demanderesse considère d'ailleurs qu'une composition présentant une richesse en diester(s) d'isoidide au moins égale à 95 % constitue un nouveau  
10 produit industriel, indépendamment de toute autre caractéristique.

Une telle composition peut notamment présenter un indice de jaune YI au plus égal à 50.

Il peut s'agir en particulier d'une composition  
15 présentant une richesse, par exemple en di-n-octanoate et/ou di-éthyl-2-hexanoate d'isoidide, au moins égale à 98 % et un indice de jaune YI au plus égal à 25.

De telles compositions se sont révélées être des compositions plastifiantes de matières plastiques ou  
20 bitumineuses aussi performantes, voire plus performantes pour certains aspects, que les compositions correspondantes à base de diester(s) d'isosorbide.

Compte-tenu de tout ce qui précède, la Société Demanderesse considère par ailleurs qu'un objet de la  
25 présente invention consiste globalement en l'utilisation d'acide hypophosphoreux lors de l'estérification, en présence d'un catalyseur acide, d'un dianhydrohexitol.

La présente invention va être décrite de façon encore plus détaillée à l'aide des exemples qui suivent  
30 et qui ne sont aucunement limitatifs.

#### EXEMPLE 1

On réalise un essai conforme à l'invention (« ESSAI 1 ») selon le protocole opératoire général suivant.

Dans un réacteur en verre de 1 litre muni d'une  
35 double-enveloppe alimentée par un bain thermostaté à

circulation d'huile, d'une pâle d'agitation de type hélice, d'un thermomètre, d'une tête de distillation associée à un réfrigérant et à un collecteur de distillation, on introduit 146 g d'isosorbide (1 mole) et  
5 432 g d'acide n-octanoïque (3 moles).

Le système d'agitation est mis en fonctionnement à 400 tr/mn, ainsi que le bain thermostaté avec une consigne de 100°C. Quand la température du milieu réactionnel atteint 60°C, on ajoute 2,92 g d'acide  
10 p-toluène sulfonique (APTS) monohydrate (2 % commercial par rapport à l'isosorbide sec) et 0,90 g d'acide hypophosphoreux à 50 % soit 0,3 % en sec par rapport à l'isosorbide sec et selon un ratio de 0,15 / 1 environ par rapport à l'APTS.

15 La consigne du bain thermostaté est ensuite fixée à 150°C et l'agitation à 650 tr/mn. L'ensemble du montage est alors relié à une pompe à vide munie d'un vacuomètre dont on fixe la consigne à 100 mbars.

Lorsque la température du milieu réactionnel  
20 atteint 115°C environ, l'eau issue de la réaction d'estérification est distillée et recueillie dans le collecteur. Après 2 heures de réaction, la quantité d'eau distillée correspond à environ 85 % de la quantité d'eau théorique pour une réaction totale. Le vide est alors  
25 progressivement abaissé sur 3 heures supplémentaires jusqu'à 25 mbars, pendant que la température du milieu réactionnel atteint naturellement 140°C. Après 5 heures de réaction, l'eau distillée atteint 97 % de la théorie.

Le milieu réactionnel est ensuite refroidi jusqu'à  
30 100°C environ, et on neutralise les acidités fortes de l'APTS et de l'acide hypophosphoreux par l'ajout de 1,8 g de soude à 50 %. Après précipitation des sels formés, le milieu réactionnel est filtré et se présente alors sous la forme d'un liquide limpide jaune. L'indice de jaune YI

de ce brut réactionnel neutralisé / filtré, mesuré comme décrit précédemment, donne une valeur de 50,7.

Après remise dans le réacteur, on distille sous vide l'acide octanoïque qui n'a pas réagi  
5 (5 mbars ; température de vapeur : 115°C). La température du bouilleur évolue de 130 à 200°C environ pendant cette évaporation. La composition ainsi purifiée présente une richesse en di n-octanoate d'isosorbide de 98,5 %.

10 Cette richesse est mesurée par chromatographie phase gazeuse sur un appareillage de type Varian 3400 avec détection FID et injecteur split/splitless type 1077. La colonne utilisée est une DB1 de marque J & W Scientific de longueur 30 mètres, de diamètre interne  
15 0,32 mm, d'épaisseur de film 0.25 µm. Les conditions de température sont : injecteur et détecteur : 300°C ; colonne : programmation de 100°C jusque 320°C à raison de 7°C/mn, maintien 10 mn à 320°C. L'injection se fait en split à 80 ml/mn, la pression en tête de colonne étant de  
20 14 psi et le gaz vecteur utilisé étant de l'hélium.

La richesse est donnée, après normalisation interne, par la somme des proportions relatives des aires des composés dont le temps de rétention relatif est compris entre 1,52 et 1,72.

25 En outre, et de manière remarquable, la coloration de la composition ayant subi une évaporation n'est pas dégradée par rapport à celle du brut réactionnel neutralisé / filtré obtenu avant évaporation. En effet, ladite composition obtenue donc conformément à  
30 l'invention, présente un indice YI de 49,8.

Dans le cadre d'un essai témoin mené en l'absence de toute mise en œuvre d'acide hypophosphoreux lors de la réaction d'estérification (« ESSAI T1 »), on a obtenu, dans les mêmes conditions générales :

- non seulement un brut réactionnel neutralisé / filtré de coloration brune (indice YI de 106,1),

5 - mais encore, après évaporation, une composition présentant une coloration encore plus prononcée (indice YI de 149,4).

Cette composition présentait en outre une richesse en di n-octanoate d'isosorbide inférieure à 98,5 %.

#### EXEMPLE 2

10 D'autres essais (ci-après ESSAIS 2 à 7), également selon l'invention, ont été menés conformément au protocole opératoire général décrit pour l'ESSAI 1, si ce n'est que les modifications suivantes ont été apportées :

- 15 • ESSAI 2 : la réaction d'estérification a été menée pendant une durée de 6 heures au lieu de 5 heures,
- ESSAI 3 : les 2 % d'APTS ont été substitués par 1,1 % d'acide méthanesulfonique,
- ESSAI 4 : les 2 % d'APTS ont été substitués par 11 % de résine macroporeuse de type « Amberlyst 15 (Dry) »,
- 20 • ESSAI 5 : les 2 % d'APTS ont été substitués par 2,2 % d'acide phosphotungstique, la réaction d'estérification étant menée sous balayage d'azote et non pas sous vide,
- ESSAI 6 : l'acide n-octanoïque a été substitué
- 25 (mole/mole) par de l'acide 2 éthylhexanoïque, la réaction d'estérification étant menée par ailleurs pendant une durée de 7,5 heures, à une température de 160 - 175 °C et sous un vide de 100 mbars,
- ESSAI 7 : l'isosorbide a été remplacé par de
- 30 l'isoidide, la réaction d'estérification ayant pu être menée par ailleurs en 3,5 heures au lieu de 5 heures.

Le tableau ci-dessous reprend, pour chacun des ESSAIS 2 à 7 conformes à l'invention (mise en œuvre de H3PO2 lors de l'estérification), l'indice de jaune obtenu

35 pour le brut réactionnel neutralisé/filtré (ci-après

« YI REAC »), l'indice de jaune obtenu subséquemment après évaporation (ci-après « YI EVAP ») et la richesse en diester obtenue pour la composition résultant de l'évaporation (ci-après « % RICH »), étant entendu que  
5 cette richesse concerne :

- le di n-octanoate d'isosorbide pour les ESSAIS 2 à 5,
- le di n-octanoate d'isoidide pour l'ESSAI 7, ladite richesse étant mesurée comme décrit précédemment  
10 pour le di- n octonoate d'isosorbide, et,
- le di 2-éthylhexanoate d'isosorbide pour l'ESSAI 6, ladite richesse étant mesurée comme décrit précédemment si ce n'est qu'après normalisation interne, on tient compte de la somme des proportions relatives des  
15 aires des composés dont le temps de rétention relatif est, cette fois, compris entre 1,44 et 1,55.

ESSAI	YI REAC	YI EVAP	% RICH
2	50,0	32,5	98
3	75,0	42,3	99
4	56,6	38,7	95
5	33,9	25,4	97
6	26,5	17,6	99
7	71,5	40,6	99

Ces ESSAIS 2 à 7 confirment que les compositions conformes à l'invention peuvent présenter simultanément,  
20 après évaporation du brut réactionnel :

- non seulement une richesse élevée en diester(s) de dianhydrohexitol,
- mais aussi une coloration non dégradée, généralement améliorée, par rapport à celle du brut  
25 réactionnel.

De manière remarquable, cette coloration peut être caractérisée par un indice de jaune YI non seulement au

plus égal à 50 mais également au plus égal à 45, voire 40, voire même 35.

Ces ESSAIS 2 à 7 montrent par ailleurs que dans le cadre de l'invention, on peut avantageusement substituer  
5 une résine macroporeuse par toute une gamme d'autres catalyseurs acides tels que l'APTS mais aussi, à titre non limitatif, l'acide méthanesulfonique ou l'acide phosphotungstique.

En termes uniquement de richesse, ces catalyseurs  
10 acides se révèlent ici plus performants que la résine macroporeuse qui, dans le cas présent, permet cependant d'atteindre une richesse en diester de 95 %.

La Société Demanderesse a d'ailleurs observé, lors de travaux d'analyses approfondis, que dans le cas  
15 particulier d'une résine macroporeuse comme catalyseur, la majorité des impuretés présentes consistaient en esters, en particulier tétraesters, de sorbitan ; ce qui laisse sous-entendre qu'en présence de ce type de catalyseur, le dianhydrohexitol subit une dégradation par  
20 ouverture de cycle lors de l'estérification.

Comme déjà souligné, le procédé selon l'invention présente également l'avantage insoupçonné de permettre la  
préparation efficace de nouvelles compositions non seulement de diester(s) d'isosorbide, par exemple de di  
25 n-octanoate d'isosorbide mais aussi de di-éthyl 2-hexanoate d'isosorbide, mais également de diester(s) d'isoidide, par exemple de di n-octanoate d'isoidide.

De manière spectaculaire, on observe que la mise en œuvre d'acide hypophosphoreux lors de l'étape  
30 d'estérification de l'isoidide, laquelle étape peut d'ailleurs se dérouler en des durées réactionnelles remarquablement courtes (< 4 heures), génère un brut réactionnel dont la coloration (indice YI de 71,5) peut ensuite être diminuée de plus de 30 unités (indice YI de  
35 40,6) lors de l'étape de purification par évaporation.

EXEMPLE 3

Dans le cadre de cet exemple, on réalise des essais non conformes à l'invention (« ESSAIS T2 à T5) de la même manière que pour l'ESSAI T1 selon l'EXEMPLE 1, si ce  
5 n'est que les modifications suivantes ont été apportées :

- ESSAI T2 : IDEM ESSAI T1 sauf que l'estérification (en absence donc d'acide hypophosphoreux) a été menée en présence a) de résine « Amberlyst 15 (Dry)» (en substitution de l'ATPS) mais  
10 aussi b) de charbon actif, conformément à l'EXEMPLE 5 du brevet WO 01/83488 précité,

- ESSAI T3 : IDEM ESSAI T2 sauf qu'après évaporation du brut réactionnel (et distillation concomitante de l'acide n-octanoïque en excès), la  
15 composition résultante a été soumise à un traitement supplémentaire de décoloration sur charbon actif,

- ESSAI T4 : IDEM ESSAI T3 sauf qu'après évaporation du brut réactionnel, la composition résultante a été soumise à un traitement supplémentaire  
20 par solvant (n-hexane) et charbon actif, conformément à l'EXEMPLE 5 du brevet WO 01/83488,

- ESSAI T5 : IDEM ESSAI T1 sauf que l'acide hypophosphoreux (H3P02) a été remplacé (poids/poids) par de l'acide phosphorique (H3PO4).

25 Le tableau ci-dessous reprend, pour chacun des ESSAIS T2 à T5, non conformes à l'invention (absence de H3PO2 lors de l'estérification), les valeurs obtenues pour les critères prédéfinis « YI REAC », « YI EVAP » et « % RICH ».

ESSAI	YI REAC	YI EVAP	% RICH
T2	22,5	52,7	94
T3	22,5	30,9	94
T4	22,5	28,2	94
T5	132,0	180,1	97

Les résultats des ESSAIS T2 à T4 montrent que si la présence de charbon actif pendant la réaction d'estérification permet d'obtenir un brut réactionnel de coloration acceptable (indice YI de 22,5), il n'en demeure pas moins que :

- après évaporation (ESSAI T2), cette coloration se dégrade très significativement (indice YI augmenté de 30 unités environ) pour atteindre une valeur > 50 (52,7),
- un traitement subséquent par du charbon actif ne permet pas d'obtenir un indice YI au plus égal à 30 (YI de 30,9),
- un traitement subséquent par du n-hexane et du charbon actif ne permet pas d'obtenir un indice YI au plus égal à 25 (YI de 28,2).

15

Pour ces ESSAIS T2 à T4, la richesse en di n-octanoate d'isosorbide est inférieure à 95 % en relation avec la présence importante de tétraesters de sorbitan, apparemment liée à l'usage de résine macroporeuse comme catalyseur acide d'estérification.

20

Les résultats de l'ESSAI T5 montrent par ailleurs que l'on ne peut substituer l'acide hypophosphoreux par de l'acide phosphorique.

Ce dernier, non seulement ne permet pas d'obtenir un brut réactionnel dont l'indice YI est au plus égal à 50, la valeur trouvée (132,0) étant très significativement supérieure à cette limite, mais encore cette valeur élevée d'indice YI est très fortement augmentée par l'étape d'évaporation.

30

En outre, la richesse en di n-octanoate d'isosorbide obtenue après évaporation pour cet ESSAI T5 n'était que de 97 %.

#### EXEMPLE 4

Des essais conformes à l'invention (« ESSAIS 8 à 11 ») ont été menés selon le protocole opératoire général

35

décrit pour l'ESSAI 1 ou l'ESSAI 2, si ce n'est qu'après l'étape de distillation de l'acide octanoïque, la composition de diester résultante (ainsi purifiée par évaporation) a été soumise respectivement à chacun des  
5 traitements suivants :

- ESSAI 8 : ESSAI 1 + traitement par 2 % en poids (sec/sec) de charbon actif,
- ESSAI 9 : ESSAI 1 + traitement par 1 % en poids d'eau oxygénée à 100 %,
   
10
- ESSAI 10 : ESSAI 2 + traitement par 1 % en poids d'eau oxygénée à 100%
- ESSAI 11 : IDEM ESSAI 10 + traitement subséquent par 2 % en poids (sec/sec) de charbon actif.

L'ensemble des compositions conformes à l'invention ainsi préparées selon les EXEMPLES 8 à 11 ont montré une  
15 richesse élevée en di n-octanoate d'isosorbide, de l'ordre de 99 %.

Le tableau ci-dessous, reprend, pour chacun desdits ESSAIS, la valeur d'indice de jaune YI obtenue pour la  
20 composition de diester résultante.

	ESSAI 8	ESSAI 9	ESSAI 10	ESSAI 11
YI	18,7	6,8	9,3	5,0

Il est tout à fait remarquable d'observer que grâce au procédé selon l'invention, il est possible d'obtenir des compositions de diester(s) de dianhydrohexitol, par  
25 ailleurs non traitées par le moindre solvant, présentant :

- un indice de jaune au plus égal à 25, voire 20, en absence de tout traitement par eau oxygénée (cf. ESSAI 8), ou
- 30 - un indice de jaune au plus égal à 15, voire 10 (cf. ESSAI 10), voire même 7 (cf. ESSAI 9) par simple traitement par eau oxygénée, en l'absence de tout traitement par charbon actif,

- un indice de jaune au plus égal à 9, voire 7, voire même 6 ou 5, par traitement avec des proportions « raisonnables » d'eau oxygénée puis de charbon actif (cf. ESSAI 11).

5            Ces résultats sont d'autant plus surprenants que des essais témoins, menés conformément à l'ESSAI T1 (absence d'acide hypophosphoreux lors de l'estérification) mais envisageant, après l'étape d'évaporation, des traitements avec soit 2 % d'eau  
10 oxygénée à 100 %, soit 1 % d'eau oxygénée puis 2 % de charbon actif, n'ont pas permis de préparer des compositions de di n-octanoate d'isosorbide présentant un indice de jaune YI au plus égal à 20.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'une composition de diester(s) de dianhydrohexitol, caractérisé en ce qu'il comprend une étape au cours de laquelle on soumet une composition de dianhydrohexitol à une estérification par un acide carboxylique en présence d'un catalyseur acide et d'acide hypophosphoreux.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'acide hypophosphoreux est introduit en une quantité comprise entre 0,05 et 2 %, de préférence comprise entre 0,1 et 1 %, exprimée en poids sec par rapport au poids sec de dianhydrohexitol(s) mis en œuvre.

3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que l'acide hypophosphoreux est introduit selon un ratio acide hypophosphoreux / catalyseur acide inférieur à 1/1, notamment compris entre 0,01/1 et 0,9/1.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il comprend une étape subséquente d'évaporation du milieu issu, directement ou non, de l'étape d'estérification, de préférence menée dans un évaporateur continu.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une étape subséquente de traitement de la composition résultante par du charbon actif et/ou de l'eau oxygénée.

6. Composition de diester(s) de dianhydrohexitol, caractérisée en ce qu'elle consiste en un produit résultant de l'estérification d'un dianhydrohexitol et d'un acide carboxylique, puis d'une évaporation, et en ce qu'elle présente un indice de jaune YI au plus égal à 50, de préférence au plus égal à 40.

7. Composition de diester(s) de dianhydrohexitol, non traitée par l'eau oxygénée ou le n-hexane,

caractérisée en ce qu'elle présente un indice de jaune YI au plus égal à 25, en particulier au plus égal à 20.

5 8. Composition de diester(s) de dianhydrohexitol traitée par l'eau oxygénée, caractérisée en ce qu'elle présente un indice de jaune YI au plus égal à 15, en particulier au plus égal à 10.

9. Composition de diester(s) de dianhydrohexitol, caractérisée en ce qu'elle présente un indice de jaune YI au plus égal à 9, en particulier au plus égal à 7.

10 10. Composition de diester(s) de dianhydrohexitol selon l'une quelconque des revendications 6 à 9 ou obtenue selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle présente une richesse en diester(s) au moins égale à 95 %.

15 11. Composition présentant une richesse en diester(s) d'isoidide au moins égale à 95 % et, de préférence, un indice de jaune YI au plus égal à 50.

20 12. Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce qu'elle présente une richesse en diester(s) d'isoidide au moins égale à 98 % et un indice de jaune YI au plus égal à 25.

25 13. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 12 ou obtenue selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, comme additif, en particulier comme agent plastifiant, solvant, lubrifiant ou tensio-actif, dans la préparation de compositions de matières plastiques, de compositions bitumineuses ou résiniques, de compositions cellulosiques, de compositions destinées aux industries  
30 de la chimie, de la pharmacie, de la cosmétologie, de l'alimentation, humaine ou animale.

14. Utilisation d'acide hypophosphoreux lors de l'estérification, en présence d'un catalyseur acide, d'un dianhydrohexitol.



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
nationalFA 665925  
FR 0503241

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X  D	WO 99/45060 A (INSTITUUT VOOR AGROTECHNOLOGISCH ONDERZOEK ; LUITJES, HENDRIKUS; JANSE) 10 septembre 1999 (1999-09-10) * revendication 1; exemple 1 * & EP 1 058 711 A 13 décembre 2000 (2000-12-13) -----	6,7, 9-11,13	C07D493/04
X,D	EP 0 065 267 A (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 24 novembre 1982 (1982-11-24) * page 3, ligne 11 - ligne 29; revendication 1; exemple 4 * -----	8,13	
X  D	WO 01/83488 A (INSTITUUT VOOR AGROTECHNOLOGISCH ONDERZOEK ; VAN ES, DANIEL, STEPHAN;) 8 novembre 2001 (2001-11-08) * page 4, ligne 17 - ligne 24; revendications 1-12; exemple 5 * & EP 1 278 752 A 29 janvier 2003 (2003-01-29) -----	9-13	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A,D	US 4 297 290 A (STOCKBURGER ET AL) 27 octobre 1981 (1981-10-27) * colonne 1, ligne 50 - ligne 51; revendications 1-8; exemples 1-4 * -----	1	C07D
A	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; YASUDA, MINORU ET AL YASUDA, MINORU ET AL: "Sorbitol esters with higher fatty acids Sorbitol esters with higher fatty acids" XP002357477 extrait de STN Database accession no. 1969:79433 * abrégé *	1	
		-/--	
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		6 décembre 2005	Rufet, J
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 665925  
FR 0503241

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
D,A	& JP 44 002964 B (JAPAN OILS AND FATS CO., LTD.) 7 février 1969 (1969-02-07) -----	1	
A,D	US 2 322 821 A (BROWN KENNETH R) 29 juin 1943 (1943-06-29) * le document en entier * -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche			Examineur
6 décembre 2005			Rufet, J
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14) 2

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0503241 FA 665925**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 06-12-2005

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9945060	A	10-09-1999	AT 236954 T	15-04-2003
			AU 751753 B2	29-08-2002
			AU 2860999 A	20-09-1999
			CA 2322810 A1	10-09-1999
			DE 69906708 D1	15-05-2003
			DE 69906708 T2	16-10-2003
			DK 1058711 T3	21-07-2003
			EP 1058711 A1	13-12-2000
			ES 2194446 T3	16-11-2003
			JP 2002513816 T	14-05-2002
			PT 1058711 T	29-08-2003
			US 6395810 B1	28-05-2002
			-----	
EP 1058711	A	13-12-2000	AT 236954 T	15-04-2003
			AU 751753 B2	29-08-2002
			AU 2860999 A	20-09-1999
			CA 2322810 A1	10-09-1999
			DE 69906708 D1	15-05-2003
			DE 69906708 T2	16-10-2003
			DK 1058711 T3	21-07-2003
			ES 2194446 T3	16-11-2003
			JP 2002513816 T	14-05-2002
			WO 9945060 A1	10-09-1999
			PT 1058711 T	29-08-2003
			US 6395810 B1	28-05-2002
			-----	
EP 0065267	A	24-11-1982	DE 3119553 A1	02-12-1982
			JP 57193469 A	27-11-1982
-----				
WO 0183488	A	08-11-2001	AT 278696 T	15-10-2004
			AU 5511001 A	12-11-2001
			CA 2430090 A1	08-11-2001
			DE 60106227 D1	11-11-2004
			DE 60106227 T2	03-03-2005
			EP 1278752 A1	29-01-2003
			ES 2228854 T3	16-04-2005
			JP 2003534254 T	18-11-2003
			NL 1015119 C2	06-11-2001
			PT 1278752 T	28-02-2005
			US 2003114635 A1	19-06-2003
			-----	
EP 1278752	A	29-01-2003	AT 278696 T	15-10-2004
			AU 5511001 A	12-11-2001
			CA 2430090 A1	08-11-2001
			DE 60106227 D1	11-11-2004
			DE 60106227 T2	03-03-2005

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82



