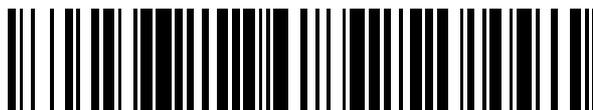


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 094**

51 Int. Cl.:
C07D 493/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06726130 .5**
96 Fecha de presentación: **22.03.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1863821**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.12.2007**

54 Título: **Procedimiento de preparación de composiciones de diéster(es) de dianhidrohexitol**

30 Prioridad:

01.04.2005 FR 0503241

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

04.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

04.12.2012

73 Titular/es:

**ROQUETTE FRERES (100.0%)
62136 Lestrem , FR**

72 Inventor/es:

**FUERTES, PATRICK y
WYART, HERVÉ**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 392 094 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

Procedimiento de preparación de composiciones de diéster(es) de dianhidrohexitol.

La presente invención tiene por objeto un nuevo procedimiento de preparación de composiciones de diéster(es) de dianhidrohexitales tales como la isosorbida, la isoidida, la isomanida o la isogalactida.

5 Se refiere también, como nuevos productos industriales, a algunas de estas composiciones, seleccionadas en particular por sus características de riqueza en diéster(es) y/o de coloración.

Tiene finalmente por objetivo la utilización de las composiciones antes citadas en diferentes campos industriales, en particular en las materias plásticas.

10 La preparación de ésteres de anhidrohexitales se conoce desde hace más de 60 años y se ha descrito en particular en las patentes mencionadas a continuación, publicadas en los años 40 a nombre de la compañía Atlas Powder Company:

* el documento US 2,322,820 relativo a la preparación de composiciones de monoésteres de hexitanos (sorbitán, manitán) y/o de hexidos (sorbida = isosorbida o manida = isomanida),

15 * el documento 2,322,821 relativo a la preparación de composiciones de monoésteres de isosorbida o de isomanida, pudiendo contener dichas composiciones unos índices significativos de diésteres de hexidos,

* el documento US 2,387,842 relativo a la preparación de diésteres o de diésteres mixtos de isosorbida o de isomanida.

20 En esta última patente, la preparación de diésteres se ejemplifica o bien a partir de un hexitol (sorbitol, manitol) o bien de un dianhidrohexitol (isosorbida o isomanida). La posibilidad de partir de un monoanhidrohexitol (o hexitano) está asimismo evocada sin ser ejemplificada.

En cualquier caso, ya se hable de hexitol o de dianhidrohexitol, la reacción propiamente dicha de esterificación se hace sistemáticamente en presencia de tolueno como medio de eliminación de agua y, en la casi totalidad de los ejemplos, en presencia de un catalizador ácido, siendo este último siempre el ácido sulfúrico concentrado.

25 Después de la neutralización y del aclarado con agua, el medio de reacción sufre únicamente un tratamiento de evaporación del tolueno a vacío.

Los ésteres obtenidos son entonces ensayados como plastificantes de materiales plásticos (cloruro, cloroacetato y butirol de polivinilo).

30 En la misma época, la patente GB 613,444 evoca la preparación, a partir de isosorbida, de di-tetrahydro-furcato o di-butirato de isosorbida con eliminación de agua en continuo por reflujo y después simple destilación a vacío del medio de reacción.

Los ésteres de isosorbida se presentan como buenos agentes de reblandecimiento o plastificantes de resinas y de materiales celulósicos.

35 En 1953, Y. HACHIYAMA y I. HAYASHI (Techno. Repts. Osaka Univ. 1953, Vol. 3, p. 191-200) confirman el interés de los diésteres de isosorbida como plastificantes de policloruro de vinilo (PVC). La esterificación se hace en presencia de ácido sulfúrico o de ácido para-tolueno sulfónico (APTS) y, en la casi totalidad de los ejemplos, en presencia de tolueno o de xileno. No se hace mención de cualquier medio adicional de tratamiento, en particular de purificación.

40 La patente US 3,023,223 describe la preparación de isoidida (1,4-3,6-dianhidro-L-iditol) precisando simplemente que se puede convertir en diésteres utilizables como plastificantes de resinas sintéticas mediante esterificación con unos ácidos mono-carboxílicos.

La patente US 3,454,603 describe la preparación de isoidida y de isosorbida, precisando que mediante esterificación con unos ácidos o unos ésteres grasos, estos se pueden transformar en agentes tensioactivos.

A título ilustrativo, se hace únicamente referencia a la preparación potencial de monoestearatos de isoidida o isosorbida en presencia del 0,05% de APTS a 200°C durante 4 horas bajo atmósfera inerte.

45 La patente JP 44-2964 describe la preparación de agentes tensioactivos a base de ésteres de monoanhidrohexitales, en este caso de ésteres de sorbitán de tipo "SPAN". Los autores precisan que para obtener una coloración final menor de dichos ésteres, conviene aplicar un sistema catalítico que asocia obligatoriamente y en unas proporciones muy precisas, un agente alcalino (por ejemplo un carbonato de sodio) y, o bien ácido fosfórico o bien ácido hipofosforoso o sus sales. Parece que el ácido fosfórico permite, en estas condiciones, alcanzar una

coloración menos pronunciada que la obtenida con el ácido hipofosforoso. Sin embargo, esta coloración no parece aceptable e impone la aplicación de un tratamiento suplementario de decoloración mediante clorito de sodio o agua oxigenada.

5 La patente EP 65.267 confirma el uso de catalizadores alcalinos en la preparación de ésteres de monoanhidroxitolos y la necesidad de realizar un tratamiento de blanqueamiento mediante agua oxigenada (H₂O₂) para obtener unos productos que presentan una coloración correcta.

En la misma época, la patente US 4,297,290 publicada en 1981 describe la fabricación de ésteres de sorbitán según la cual la reacción de esterificación se hace en presencia de una base y a una temperatura que no exceda de 215°C para obtener unos productos de coloración mejorada.

10 Según los ejemplos de esta patente, la esterificación se hace sin embargo en presencia de carbón activo como medio de decoloración.

Además, el medio de reacción está a) neutralizado por el ácido fosfórico para limitar la coloración durante un ensayo de estabilidad a 93°C y después b) tratado mediante agua oxigenada y, cada vez, filtrado en presencia de tierra de diatomeas.

15 Mucho más recientemente, la solicitud de patente WO 99/45060 ejemplifica, sin detallarla verdaderamente, la preparación de diésteres particulares de isosorbida o de isomanida para sus utilizaciones como disolventes o plastificantes de polímeros.

20 Esta preparación se hace a partir de dianhidroxitolos, en presencia del 4% de APTS y de un disolvente (xileno). El producto bruto de reacción enfriado se trata por otro disolvente (dietiléter) y después se aclara con agua (sodada) y se evapora. Según los ejemplos, los rendimientos en diésteres van del 86% al 95%. Sin embargo, no se da ningún detalle o no se puede deducir en cuanto a las condiciones exactas, en particular de temperatura, en las que el medio de reacción se calienta/pone en ebullición y, sobretodo, se evapora, actuando estas condiciones obligatoriamente sobre la coloración del producto final.

25 En último lugar, la solicitud de patente WO 01/83488 describe un procedimiento mejorado de preparación de ésteres de sorbitán o de isosorbida mediante aplicación de un catalizador ácido de tipo resina intercambiadora de iones ácido macroporosa. Según los autores, esta aplicación debe permitir obtener con altos porcentajes de conversión (98% - 100%) unos productos que presentan una coloración sustancialmente mejorada, incluso frente a productos divulgados en la solicitud WO 99/45060 antes citada, y por lo tanto permitir librarse de cualquier etapa de destilación.

30 Esta mejora de coloración se presenta como resultante de la posibilidad de efectuar, gracias a dichas resinas macroporosas, una reacción de esterificación a una temperatura inferior a 150°C.

Por otra parte, los autores subrayan la posibilidad de obtener los mismos efectos partiendo, no de isosorbida, sino de sorbitol o de sorbitán a partir del momento en el que la reacción de deshidratación se lleva a cabo a temperatura relativamente baja (120-125°C) antes de aumentar esta temperatura a 140-150°C para la esterificación propiamente dicha.

35 En cualquier caso, este procedimiento presenta la desventaja de ser costoso, debido al hecho mismo de la utilización de dichas resinas macroporosas. En efecto, además de su precio elevado, estos catalizadores son aplicados en unas proporciones importantes, a saber del orden del 13% (en peso seco/peso seco de isosorbida) según los ejemplos de esta patente.

La mayoría de dichos ejemplos muestran por otra parte:

40 1. la necesidad siempre presente de destilar el medio de reacción para eliminar el ácido graso (ácidos n-octanoico o 2-etilhexanoico) en exceso,

2. la necesidad de eliminar la resina macroporosa mediante filtración del medio de reacción previamente enfriado a 60-80°C,

45 3. la necesidad de tratar después dicho medio de reacción con carbón activo tras haber recalentado sin embargo dicho medio a una temperatura de 80-100°C.

Independientemente de la cantidad exacta de carbón activo aplicada después de la eliminación de la resina macroporosa, ya que dicha cantidad no se precisa en esta solicitud WO 01/83488, se puede admitir que el procedimiento así considerado es complejo en la práctica ya que impone dos etapas de filtración, una para eliminar la resina macroporosa, la segunda para eliminar el carbón activo.

50 Eso no impide que este procedimiento no permita obtener un medio de reacción tratado sobre carbón activo, evaporado o no, que sea verdaderamente incoloro.

En el mejor de los casos, el color de este medio se califica de "amarillo pálido" ("pale yellow"), sin que, por otra parte, sea indicado el menor valor de coloración en función de cualquier técnica de medición que habría sido ella misma descrita.

5 El ejemplo 5 de esta patente describe la obtención final de una composición de 2,5-di-n-octanoato de isosorbida, aparentemente menos coloreada, puesto que es calificada de "virtualmente clara como el agua" ("virtually "water-hite") sin que se haya efectuado medición alguna de coloración.

En cualquier caso, el procedimiento descrito específicamente en este ejemplo 5 es complicado y costoso ya que prevé:

10 a) la aplicación de carbón activo en dos sitios y en cantidades importantes, a saber 1) a razón del 7% en peso de materia seca/materia seca de isosorbida durante la reacción de esterificación y después también 2) a razón del 3,5% en peso de materia seca/materia seca de isosorbida después de la destilación,

b) un doble tratamiento, después de la destilación del medio de reacción resultante, por 1) un disolvente orgánico, en este caso de n-hexano, y después 2) mediante carbón activo (véase más arriba).

15 Este procedimiento es aún más complicado y costoso que la resina macroporosa aplicada de manera concomitante al carbón activo durante la reacción de esterificación no se puede reutilizar eficazmente, ya que está contaminada por dicho carbón y por las especies colorantes absorbidas por este.

20 En lo que se refiere específicamente a la preparación de diésteres de dianhidrohexitales, parece que a pesar de los medios al alcance del experto en la técnica, susceptibles de ayudar a la purificación y/o a la decoloración de estos productos y más ampliamente de los ésteres de anhídrido hexitales, no se ha podido hasta ahora disponer de un procedimiento industrial que sea al mismo tiempo sencillo, económico, con buenas prestaciones y sin peligro, y en particular un procedimiento que, simultáneamente:

a) no impone la aplicación obligatoria de resinas macroporosas durante la reacción de esterificación, pero que sea aplicable también a unos catalizadores clásicos menos onerosos tales como, por ejemplo, el ácido sulfúrico o el APTS,

25 b) permitir obtener unos grados elevados de riqueza en diésteres de dianhidrohexitales, a saber unas riquezas superiores al 90%, preferiblemente al menos iguales al 95% y más preferentemente aún al menos iguales al 98%, y esto sin aplicar obligatoriamente un medio de purificación diferente de un tratamiento clásico de destilación y en particular sin utilización del mínimo disolvente orgánico,

30 c) no impone la realización obligatoria de varias etapas de tratamiento por carbón activo y/o de cantidades importantes (a saber superiores al 3-4%, en particular al menos iguales al 5%, expresadas en peso de materia seca con respecto al peso seco de dianhidrohexitol de partida) de carbón activo para obtener unos productos de coloración aceptables,

d) no impone la aplicación obligatoria de agua oxigenada para obtener unos productos de coloración aceptable,

35 e) permite mejorar aún más la coloración de composiciones intermedias o finales de tales diésteres, y esto sin perjudicar a la economía general del procedimiento,

40 f) que sea ventajosamente aplicable no sólo para la preparación de diésteres de isosorbida o de isomanida, preparación relativamente documentada en la técnica anterior, sino también a la de diésteres de otros dianhidrohexitales y en particular la preparación, nunca verdaderamente ejemplificada hasta ahora, de diésteres de isoidida.

Y el mérito de la solicitante es haber encontrado, tras numerosos trabajos de búsqueda y de análisis, que tal medio consistía en un procedimiento que presenta la doble característica:

1) de partir obligatoriamente de dianhidrohexitol, y no de hexitol o de hexitano (monoanhidrohexitol), como materia prima, y

45 2) de aplicar obligatoriamente, durante la esterificación, a) un catalizador ácido y b) el ácido hipofosforoso.

La solicitante ha observado en primer lugar durante una primera serie de estudios, que no era posible, partiendo de hexitol (por ejemplo de sorbitol), preparar una composición que presenta una riqueza en diéster de dianhidrohexitol (por ejemplo en di-n-octanoato de isosorbida) que sobrepasa o incluso que alcanza el valor del 85%. Entre los muy numerosos catalizadores ácidos ensayados, las resinas macroporosas revelaron ser, en esta ocasión, los más eficaces sin tampoco permitir obtener una riqueza en diésteres mayores que el 78-81% aproximadamente. Un catalizador clásico tal como APTS no ha permitido aquí alcanzar una riqueza en diéster del 70%, y esto incluso haciendo variar las condiciones de realización (proporción APTS/sorbitol, condiciones de realización del ácido n-

octanoico, temperaturas de reacción, etc.). En efecto, partiendo de hexitol como materia prima, se ha observado en todos los casos, incluso en presencia de resina macroporosa como catalizador, una coproducción muy importante de especies diferentes del o de los diéster(es) buscado(s), en particular de tri- y tetraésteres de monoanhidroxitol (por ejemplo de tri- y tetraoctanoatos de sorbitán).

5 Por ello, durante una segunda serie de estudios, la solicitante ha tomado la decisión de utilizar un dianhidroxitol (por ejemplo la isosorbida) como materia prima para preparar cualquier diéster buscado (por ejemplo el di-octanoato de isosorbida).

10 En esta ocasión, se ha observado que no sólo era posible obtener unas composiciones ricas en diéster(s) sin la obligación de aplicar una resina macroporosa, sino utilizando cualquier tipo de catalizador ácido de esterificación, pero también que la aplicación suplementaria de ácido hidroxifosforoso, durante la reacción de esterificación, permitía procurar unos efectos específicos y particularmente ventajosos en términos de ausencia de coloración de la composición de diéster(es), no sólo al estado del producto bruto de reacción sino sobretodo después de que el diéster haya sufrido un tratamiento de evaporación para eliminar por destilación el ácido carboxílico en exceso, eventualmente seguido de un tratamiento clásico de decoloración mediante carbón activo y/o agua oxigenada.

15 En particular, la solicitante ha constatado que, de manera sorprendente e inesperada, la aplicación de ácido hidroxifosforoso (H_3PO_2) durante la reacción de esterificación permitía:

- obtener unos productos brutos de reacción mucho menos coloreados que con la aplicación de ácidos muy próximos estructuralmente, tales como el ácido fosfórico (H_3PO_4), más particularmente recomendado en la patente JP 44-2964 para los ésteres de sorbitán, o el ácido ortofosforoso (H_3PO_3),

20 - obtener, después de la purificación mediante evaporación de dichos productos brutos de reacción, unas composiciones cuya coloración era idéntica, incluso inferior, a la coloración antes de la purificación por evaporación, mientras que en ausencia de ácido hipofosforoso o en presencia de carbón activo durante la etapa anterior de esterificación, las composiciones obtenidas después de la purificación por evaporación presentaban una coloración significativamente más importante,

25 - obtener, después de la purificación por evaporación y tratamiento clásico de decoloración, unas composiciones de diéster(es) de dianhidroxitol de riqueza elevada, exentas de trazas de disolventes orgánicos y que presentan una ausencia o casi ausencia de coloración jamás alcanzada hasta ahora.

30 Como consecuencia, la presente invención tiene por objeto un procedimiento de preparación de una composición de diéster(es) de dianhidroxitol, caracterizado porque comprende una etapa durante la cual se somete una composición de dianhidroxitol a una esterificación por un ácido carboxílico en presencia de un catalizador ácido y de ácido hipofosforoso.

La composición de dianhidroxitol utilizada como materia prima puede ser en particular una composición de isosorbida, de isomanida, de isoidida o de isogalactida.

Puede tratarse asimismo de una mezcla de estos dianhidroxitales.

35 Esta composición de dianhidroxitol se puede obtener previamente mediante cualquier técnica conocida de deshidratación de un hexitol o de una mezcla de hexitales, seguida generalmente, después de la neutralización, de al menos una técnica de purificación del producto bruto de reacción así obtenido.

40 La etapa de purificación puede consistir en una simple destilación del medio procedente de la deshidratación. Como consecuencia, la composición de dianhidroxitol consiste en un destilado en bruto, por ejemplo en un destilado en bruto de isosorbida, de isomanida y/o de isoidida.

Dicho destilado puede sin embargo haber sufrido al menos una etapa suplementaria de purificación, y en particular:

- mediante cristalización en fase acuosa o en fase disolvente,
- mediante concentración a vacío, y/o,
- 45 - mediante tratamiento sobre resina(s) intercambiadora(s) de iones y carbón activo, en forma de polvo y/o granular, como se describe en la solicitud WO 01/94352 a nombre de la solicitante.

50 En cualquier caso, que haya o no purificación después de la destilación, la composición de dianhidroxitol aplicada como materia prima en el procedimiento según la invención, presenta ventajosamente una riqueza en dianhidroxitol(es) al menos igual al 95%, preferiblemente al menos igual al 98% y más preferiblemente aún al menos igual al 98,5%, siendo estos porcentajes expresados en peso seco total de dianhidroxitol(es) con respecto al peso seco de dicha composición.

El ácido carboxílico aplicado para la esterificación puede ser en particular cualquier ácido o cualquier mezcla de ácidos descrita en cualquiera de los documentos antes citados, en particular en los documentos US 2,387,842, EP 65267, WO 99/45060 o WO 01/83488 antes citados.

5 El ácido carboxílico aplicado, solo o en mezcla, puede ser ventajosamente un ácido de C₂ a C₂₄. Puede tratarse, por ejemplo, de ácido acético, de ácido n-octanoico, de ácido 2-etilhexanoico o de una mezcla que contiene uno al menos de estos ácidos.

10 El catalizador ácido aplicado para la esterificación puede, tal como ya se ha subrayado, ser de naturaleza muy variada, y consistir no sólo en una resina macroporosa, sino igualmente en otro catalizador ácido seleccionado, en particular, del grupo formado por las resinas no macroporosas, el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico, el ácido para-toluen-sulfónico (APTS), el ácido metanosulfónico, el ácido trifluorometanosulfónico, el ácido trifluoroacético, el ácido tricloroacético, el etil-2-hexanoato de estaño, el ácido fosfotúngstico y el ácido silicotúngstico. Puede tratarse de una mezcla de al menos dos de los catalizadores ácidos antes citados.

La compañía solicitante ha observado que dicho catalizador ácido podría ventajosamente consistir en APTS, en ácido metanosulfónico o en ácido fosfotúngstico.

15 Cuando el catalizador ácido es una resina, macroporosa o no, este se puede introducir en una cantidad inferior que la cantidad descrita en los ejemplos de la solicitud de patente WO 01/83488 antes citada, es decir en una cantidad inferior que el 13,7% aproximadamente, expresada en peso seco con respecto al peso seco de dianhidrohexitol(es) aplicado. Esta cantidad puede ser en particular como mucho igual al 12% y en particular comprendida entre el 5 y el 10%.

20 Cuando el catalizador ácido no es una resina, macroporosa o no, este se puede introducir en una cantidad comprendida entre el 0,05 y el 5%, preferiblemente comprendida entre el 0,2 y el 4% de peso seco con respecto al peso seco de dianhidrohexitol(es).

Esta cantidad puede situarse en particular entre el 0,3 y el 3%, incluso cuando dicho catalizador es APTS, el ácido metanosulfónico o el ácido fosfotúngstico.

25 Las condiciones generales de la esterificación (en particular la relación molar dianhidrohexitol(es)/ácido(s) carboxílico, la temperatura de reacción y la duración de la reacción, los medios de eliminación del agua) son los habitualmente aplicados en la bibliografía para la preparación buscada de composiciones de riqueza elevada en diéster(es) de dianhidrohexitol.

30 Como se subrayó anteriormente, una característica esencial de la presente invención es prever, durante la reacción de esterificación, la presencia de ácido hipofosforoso (H₃PO₂).

Este se puede introducir en el medio de reacción simultáneamente o no al catalizador ácido y/o al ácido carboxílico.

Según una variante, esta introducción se realiza antes del principio de la reacción de esterificación, es decir antes de la introducción del catalizador ácido y/o del ácido carboxílico.

Según una variante preferente, esta introducción se realiza a partir del principio de la reacción de esterificación.

35 De manera ventajosa, y sea cual sea el momento de su introducción, el ácido hipofosforoso se introduce en una cantidad comprendida entre el 0,05 y el 2%, preferiblemente comprendida entre el 0,1 y el 1%, expresada en peso seco con respecto al peso seco de dianhidrohexitol(es) aplicado.

40 Según otra variante preferente, el ácido hipofosforoso se introduce, simultáneamente o no al catalizador ácido de esterificación, según una relación ácido hipofosforoso/catalizador ácido menor que 1/1, siendo dicha relación expresada en peso seco de ácido hipofosforoso relativa al peso seco de catalizador ácido.

Dicha relación puede estar comprendida en particular entre 0,01/1 y 0,9/1, preferiblemente comprendida entre 0,02/1 y 0,8/1.

Cuando el catalizador es APTS, el ácido metanosulfónico o el ácido fosfotúngstico, dicha relación puede estar ventajosamente comprendida entre 0,05/1 y 0,4/1.

45 Después de la esterificación, el producto bruto de reacción se somete preferiblemente, directamente o no, a al menos una etapa de purificación. Esta consiste ventajosamente en al menos una etapa de evaporación que permite eliminar, por destilación, la mayor parte o la casi totalidad, incluso la totalidad, del ácido carboxílico eventualmente aún presente en este producto bruto de reacción.

50 Durante esta etapa, la composición de diéster(es) de dianhidrohexitol se somete, dentro del reactor o del evaporador, a unas condiciones de temperaturas elevadas, comprendidas entre 100°C y 250°C, y de presión

reducida, comprendida entre 0,001 mbares y 50 mbares, condiciones que colorean fuertemente unas composiciones de diésteres de dianhidrohexitoles preparadas en ausencia de ácido hipofosforoso.

Preferiblemente, esta etapa se lleva a cabo en un evaporador continuo.

5 Tal dispositivo, por ejemplo de tipo "película descendente" o mejor de tipo "de película raspada" o "short path" permite limitar las temperaturas y el tiempo de estancia a los que están así sometidos los productos brutos de reacción.

10 Tras lo cual, la presente invención se refiere a un procedimiento tal como se ha descrito anteriormente y caracterizado, además, porque comprende una etapa subsiguiente de evaporación del medio procedente, directamente o no, de la etapa de esterificación, siendo dicha etapa, preferiblemente, llevada a cabo en un evaporador continuo.

Se dispone así de un medio que permite preparar eficazmente una composición de diéster(es) de dianhidrohexitol(es) que presenta una riqueza en diéster(es) elevada, a saber al menos igual al 95%, preferiblemente al menos igual al 98%, siendo esta riqueza expresada en peso seco total de diéster(es) de dianhidrohexitol(es) con respecto al peso seco de dicha composición.

15 Esta riqueza, por ejemplo en di-n-octanoato de isosorbida (sólo diéster obtenido), en di-n-octanoato de isoidida (sólo diéster obtenido) o en di-n-octanoato de isosorbida + di-n-octanoato de isoidida (obtenidos en mezcla), es ventajosamente al menos igual al 98,5%.

20 Se puede evaluar mediante cualquier método puesto a disposición del experto en la técnica, y en particular mediante cromatografía en fase gaseosa, por ejemplo sobre columna capilar dimetilpolisiloxano (DB1) con utilización de un detector de ionización de llama ("FID"). La muestra se inyecta en forma de derivado pertrimetilsililado (bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA)/trimetilclorosilano (TMCS)/piridina). Las condiciones cromatográficas deben permitir separar los compuestos del ácido carboxílico, por ejemplo del ácido octanoico o del ácido etilhexanoico, eventualmente todavía presente así como unos tetraésteres de monoanhidrohexitoles eventualmente presentes.

25 Los diésteres de dianhidrohexitoles se localizan mediante su tiempo de retención relativo con respecto al metil-alfa-0-glucopiranosido.

La cuantificación de estos diésteres se lleva a cabo mediante el método de normalización interna.

30 El procedimiento objeto de la invención permite obtener eficazmente unas composiciones que presentan al mismo tiempo unas riquezas elevadas en diéster(es) y unos índices de coloración muy bajos que, en algunos casos, no han sido nunca alcanzados hasta ahora.

La aplicación, conforme a la invención, de ácido hipofosforoso durante la etapa de esterificación permite en particular obtener unas composiciones de diéster(es) de dianhidrohexitol que presentan unos valores de índice de amarillo YI ("Yellow Index") considerablemente más bajos que los obtenidos en ausencia de este ácido particular.

35 El valor de índice de amarillo YI se mide aquí conforme a la norma ASTM D 1925-70, en particular utilizando el colorímetro ColorFlex™ y su guía de uso tales como las proporcionadas por Hunterlab.

La "fuente" o "iluminante" consiste en la "CIE Source C" o "CIE Illuminant C".

El observador consiste en el "1931 CIE 2 standar observer".

40 La compañía solicitante ha constatado que el procedimiento según la invención permitía obtener, después de la evaporación y antes de cualquier etapa complementaria eventual de purificación y/o de decoloración, una composición de diéster(es) que presenta un índice de amarillo YI como mucho igual a 50.

De manera muy notable, este índice puede ser incluso como mucho igual a 45, incluso como mucho igual a 40.

45 Conviene recordar, como ya se ha subrayado, que la etapa de evaporación tiene por efecto ciertamente aumentar (muy) significativamente la riqueza en diéster(es) de dianhidrohexitol de la composición con respecto al producto bruto de reacción de partida, pero tiene generalmente también por efecto concomitante indeseable, tal como lo ha verificado en numerosas ocasiones la solicitante, aumentar muy significativamente la coloración del producto resultante.

Esto, en particular, cuando la etapa de esterificación se lleva a cabo bien en ausencia de ácido hipofosforoso, o bien con la única presencia de carbón activo como se describe en el ejemplo 5 de la solicitud de patente WO 01/83488 antes citada.

5 Se ha constatado, de manera particularmente sorprendente, que la aplicación de ácido hipofosforoso durante la etapa de esterificación permitía obtener, directamente después de la evaporación, unas composiciones de diésteres que presentan una coloración idéntica, incluso más baja, que la de los productos brutos de reacción no sometidos a la evaporación. Esta coloración se puede caracterizar en particular, como se indica más arriba, por un índice de amarillo YI como mucho igual a 50, valor siempre sobrepasado para una composición después de la evaporación obtenida a partir de una etapa de esterificación llevada a cabo en ausencia de ácido hipofosforoso y eventualmente en presencia de carbón activo.

10 La compañía solicitante considera de hecho como un producto nuevo e inventivo una composición de diéster(es) de dianhidrohexitol, obtenida mediante el procedimiento según la invención, caracterizada porque consiste en un producto que resulta de la esterificación de un dianhidrohexitol y de un ácido carboxílico, y después de una evaporación, y porque presenta una riqueza en diéster(es) al menos igual al 95% y un índice de amarillo YI como mucho igual a 50, preferiblemente como mucho igual a 45.

Ventajosamente, esta riqueza en diéster(es) de dianhidrohexitol puede ser al menos igual al 98% y/o este índice YI puede ser como mucho igual a 40, en particular como mucho igual a 35.

15 Estos valores son aún más notables cuando no se pueden obtener para unas composiciones del mismo tipo obtenidas clásicamente y tratadas subsiguientemente, en las condiciones habituales, mediante carbón activo o agua oxigenada.

20 Esto no excluye de hecho que después de las etapas de esterificación y después de purificación, en particular por evaporación, el procedimiento conforme a la invención pueda comprender al menos una etapa de tratamiento de la composición resultante por un carbón activo o agua oxigenada.

El tratamiento por un carbón activo se lleva a cabo, por ejemplo, mediante la puesta en contacto de la composición con el 1-3% en peso de carbón activo (negro en polvo) a una temperatura próxima a 100°C, y después mediante agitación a esta temperatura durante varias decenas de minutos, por ejemplo durante aproximadamente una hora. Al final del tratamiento, el carbón activo se separa mediante filtración.

25 Un tratamiento clásico de decoloración por agua oxigenada consiste, por ejemplo, en introducir en la composición a decolorar, sobre un periodo que va por ejemplo de 30 a 60 minutos, del 0,5 al 2% de agua oxigenada al 100% a una temperatura comprendida entre 90°C y 100°C, y después agitación de la composición durante una a dos horas a esta temperatura.

30 Cuando se desea asociar estos dos tipos de tratamiento de decoloración, el tratamiento con agua oxigenada precede, preferiblemente, a aquel por el carbón activo. Este último permite en efecto destruir los peróxidos eventualmente presentes.

35 Se ha observado que la aplicación de ácido hipofosforoso durante la etapa de esterificación conforme a la invención permitía obtener, después de la evaporación y tras un simple tratamiento mediante carbón activo en las condiciones indicadas anteriormente, una composición de diéster(es) de dianhidrohexitol que presenta un índice de amarillo YI como mucho igual a 25, incluso como mucho igual a 20. Esto es aún más notable según los numerosos trabajos de búsqueda y de análisis efectuados por la solicitante, unos valores tan bajos sólo podrían ser obtenidos en ausencia de aplicación de ácido hipofosforoso, mediante tratamiento que asocia un carbón activo con agua oxigenada o bien con una cantidad importante de n-hexano.

40 La presente invención tiene por lo tanto por objeto una composición de diéster(es) de dianhidrohexitol, no tratada mediante agua oxigenada o n-hexano, obtenida mediante el procedimiento según la invención, caracterizada porque presenta un índice de amarillo YI como mucho igual a 25, en particular como mucho igual a 20.

Dicha composición así caracterizada puede presentar ventajosamente una riqueza en diéster(es) al menos igual al 95%, preferiblemente al menos igual al 98%.

45 Se ha constatado asimismo que la aplicación de ácido hipofosforoso durante la etapa de esterificación permitía en particular obtener, después de la evaporación y de un simple tratamiento mediante agua oxigenada en las condiciones indicadas anteriormente, una composición de diéster(es) de dianhidrohexitol que presenta un índice de amarillo YI como mucho igual a 15, incluso como mucho igual a 10.

50 La solicitante considera que tal composición no se ha obtenido jamás en la técnica anterior, o no podría haber sido obtenida salvo, quizás, imaginando aplicar unas cantidades de agua oxigenada ampliamente superiores a las que pueden ser consideradas como "clásicas", es decir unas cantidades ampliamente superiores al 1-2%.

La presente invención tiene asimismo por objeto una composición de diéster(es) de dianhidrohexitol, tratada mediante agua oxigenada, obtenida mediante el procedimiento según la invención, y caracterizada porque presenta un índice de amarillo YI como mucho igual a 15, en particular como mucho igual a 10. Este índice puede ser incluso como mucho igual a 7.

Dicha composición así caracterizada presenta preferiblemente una riqueza en diéster(es) al menos igual al 95%, preferiblemente al menos igual al 98%.

5 Según otra variante, se prevé además que después de las etapas de esterificación y de purificación, en particular mediante evaporación, el procedimiento conforme a la invención comprende, en un orden cualquiera, al menos una etapa de tratamiento mediante carbón activo y al menos una etapa de tratamiento mediante agua oxigenada.

Según un modo de realización preferido, la etapa de tratamiento por carbón activo se efectúa después de la etapa de tratamiento mediante agua oxigenada.

10 De manera absolutamente notable, se ha observado que la aplicación de ácido hipofosforoso durante la etapa de esterificación conforme a la invención permitía obtener en particular, después de la evaporación y del tratamiento mediante carbón activo y/o agua oxigenada, una composición de diéster(es) de dianhidrohexitol que presenta un índice de amarillo YI como mucho igual a 9, incluso como mucho igual a 7.

15 Este resultado es tanto más sorprendente que los numerosos trabajos de búsqueda y de análisis realizados por la solicitante han demostrado que unos valores tan bajos de índice de amarillo no se habían obtenido jamás en la técnica anterior, incluso según el ejemplo 5 de la solicitud de patente WO 01/83488 antes citada llevado a cabo por otra parte en presencia de n-hexano, y no se habría podido obtener de todas formas, y esto incluso imaginando asociar entre sí el tratamiento mediante carbón activo (incluso a partir de la etapa de esterificación como se prevé en el ejemplo 5) y al tratamiento mediante agua oxigenada, en unas condiciones que el experto en la técnica habría juzgado como razonables.

20 La presente invención tiene por consiguiente también por objeto una composición de diéster(es) de dianhidrohexitol, obtenida mediante el procedimiento según la invención, caracterizada porque presenta un índice de amarillo YI como mucho igual a 9, en particular como mucho igual a 7. Este valor puede además ser como mucho igual a 6, incluso como mucho igual a 5.

Dicha composición así caracterizada puede ventajosamente presentar una riqueza en diéster(es) al menos igual al 95%, preferiblemente al menos igual al 98%.

25 Dicha composición se caracteriza además, preferiblemente, por el hecho de que está exenta de trazas de n-hexano.

Se dispone por lo tanto a partir de ahora un medio industrial particularmente sencillo, económico, con buenas prestaciones y sin peligro, de preparación de composiciones que presentan unas riquezas elevadas en diéster(es) de dianhidrohexitol y que son menos coloreadas que las del estado de la técnica.

30 Las composiciones según la invención u obtenidas después de la purificación, en particular por evaporación, según una cualquiera de las variantes del procedimiento según la invención, presentan ventajosamente una riqueza en diéster(es) al menos igual al 95%, preferiblemente al menos igual al 98%.

Según otra variante, estas composiciones están exentas de trazas de xileno, de dietiléter y de n-hexano, es decir de trazas de disolventes orgánicos utilizados en los ejemplos de las solicitudes internacionales WO 99/45060 y WO 01/83488 antes citadas.

35 Estas composiciones se pueden aplicar, entre otras, en cualquiera de las aplicaciones descritas o consideradas en los documentos antes citados del estado de la técnica.

40 Se pueden utilizar en particular como aditivos, en particular como agentes plastificantes, disolventes, lubricantes o tensioactivos, en la preparación de composiciones de materiales plásticos, de composiciones bituminosas o resínicas, de composiciones celulósicas, de composiciones destinadas a las industrias de la química, de la farmacia, de la cosmetología, de la alimentación, humana o animal.

Las composiciones según la invención pueden consistir, entre otras, en composiciones nuevas de:

- di-acetato de isosorbida, de isomanida y/o de isoidida,
- di-n-octanoato de isosorbida, de isomanida y/o de isoidida,
- di-etil-2-hexanoato de isosorbida, de isomanida y/o de isoidida.

45 En lo que se refiere a la preparación específica de diésteres de isoidida, preparación que no se ha ejemplificado nunca hasta ahora, se ha constatado además que el procedimiento conforme a la invención permitía obtener tales productos en unas condiciones aún más favorables que en el caso de diésteres de isosorbida y en particular:

- para unas duraciones de reacción de esterificación significativamente más cortas, por ejemplo de 3,5 horas en lugar de 5 horas, y

- que desembocan en unos productos, por ejemplo unos productos brutos de reacción evaporados, eventualmente tratados sobre carbón activo, de coloración aún mejorada.

5 La compañía solicitante considera por otra parte que una composición que presenta una riqueza en diéster(es) de isoidida al menos igual al 95%, obtenida mediante el procedimiento según la invención, constituye un producto nuevo como tal, independientemente de cualquier otra característica.

Tal composición presenta preferiblemente un índice de amarillo YI como mucho igual a 50.

Puede tratarse en particular de una composición que presenta una riqueza, por ejemplo en di-n-octanoato y/o en di-etil-2-hexanoato de isoidida, al menos igual al 98% y un índice de amarillo YI como mucho igual a 25.

10 Tal composición puede asimismo estar caracterizada porque está exenta de trazas de xileno, de dietiléter y de n-hexano.

Tales composiciones revelan ser unas composiciones plastificantes de materiales plásticos o bituminosos con tan buena prestación, incluso con más prestación en algunos aspectos, que las composiciones correspondientes a base de diéster(es) de isosorbida.

15 Teniendo en cuenta todo lo anterior, la compañía solicitante considera por otra parte que un objeto de la presente invención consiste globalmente en la utilización de ácido hipofosforoso durante la esterificación de un dianhidrohexitol, en presencia de un catalizador ácido.

La presente invención se describirá ahora de manera más detallada con la ayuda de los ejemplos siguientes

Ejemplo 1

Se realiza un ensayo conforme a la invención (α ensayo 1") según el protocolo de procedimiento general siguiente.

20 En un reactor de vidrio de 1 litro equipado de una doble envoltura alimentada por un baño con termostato de circulación de aceite, de una pala de agitación de tipo hélice, de un termómetro, de un cabezal de destilación asociado a un refrigerante y a un colector de destilación, se introducen 146 g de isosorbida (1 mol) y 432 g de ácido n-octanoico (3 moles).

25 El sistema de agitación se pone en marcha a 400 rpm, así como el baño con termostato con una consigna de 100°C. Cuando la temperatura del medio de reacción alcanza 60°C, se añaden 2,92 g de ácido p-toluen-sulfónico (APTS) monohidrato (lo que corresponde al 1,8% en peso seco con respecto a la isosorbida seca) y 0,90 g de ácido hipofosforoso al 50%, es decir 0,3% en peso de materia seca con respecto a la isosorbida seca y según una proporción de 0,15/1 aproximadamente con respecto a APTS.

30 La consigna del baño con termostato se fija después a 150°C y la agitación a 650 rpm. El conjunto del montaje se une entonces a una bomba a vacío equipada de un vacuómetro del cual se fija la consigna a 100 mbares.

35 Cuando la temperatura del medio de reacción alcanza 115°C aproximadamente, el agua procedente de la reacción de esterificación se destila y se recoge en el colector. Después de 2 horas de reacción, la cantidad de agua destilada corresponde a aproximadamente el 85% de la cantidad teórica para una reacción total. El vacío se baja entonces progresivamente sobre 3 horas suplementarias hasta 25 mbares, mientras que la temperatura del medio de reacción alcanza naturalmente 140°C. Después de 5 horas de reacción, el agua destilada alcanza el 97% de la teoría.

40 El medio de reacción se enfría después hasta 100°C aproximadamente, y se neutralizan los ácidos fuertes de APTS y del ácido hipofosforoso mediante la adición de 1,8 g de sosa al 50%. Después de la precipitación de las sales formadas, el medio de reacción se filtra y se presenta entonces en forma de un líquido límpido amarillo. El índice de amarillo YI de este producto bruto de reacción neutralizado/filtrado, medido como se describió anteriormente, da un valor de 50,7.

Después de volver a ponerlo en el reactor, se destila a vacío el ácido octanoico que no ha reaccionado (5 mbares; temperatura de vapor: 115°C), La temperatura del destilador evoluciona de 130 a 200°C aproximadamente durante esta evaporación. La composición así purificada presenta una riqueza en di-n-octanoato de isosorbida del 98,5%.

45 Esta riqueza se mide mediante cromatografía en fase gaseosa en un aparato de tipo Varian 3400 con detección FID e inyector split/splitless de tipo 1077. La columna utilizada es una DB1 de marca J&W Scientific de 30 metros de longitud, 0,32 mm de diámetro interno, 0,25 μ m de grosor de película. Las condiciones de temperaturas son: inyector y detector: 300°C; columna: programación de 100°C hasta 320°C a razón de 7°C/mn, mantenido durante 10 minutos a 320°C. La inyección se lleva a cabo en split a 80 ml/mn, siendo la parte superior de la columna de 14 psi y el gas vector utilizado el helio.

50 La riqueza se da, después de la normalización interna, mediante la suma de las proporciones relativas de las áreas de los compuestos cuyo tiempo de retención relativo está comprendido entre 1,52 y 1,72.

Además, y de manera notable, la coloración de la composición que ha sufrido una evaporación no está degradada con respecto a la del producto bruto de reacción neutralizado/filtrado obtenido antes de la evaporación. En efecto, dicha composición obtenida conforme a la invención, presenta un índice YI de 49,8.

5 En el ámbito de un ensayo control llevado a cabo en ausencia de cualquier aplicación de ácido hipofosforoso durante la reacción de esterificación ("ensayo T1") se ha obtenido, en las mismas condiciones generales:

- no sólo un producto bruto de reacción neutralizado/filtrado de coloración marrón (índice YI de 106,1).
- sino también, después de la evaporación, una composición que presenta una coloración aún más pronunciada (índice YI de 149,4).

Esta composición presentaba además una riqueza en di-n-octanoato de isosorbida inferior al 98,5%.

10 **Ejemplo 2**

Otros ensayos (a continuación ensayos 2 a 7), igualmente según la invención, se han llevado a cabo conforme al protocolo de procedimiento general descrito para el ensayo 1, salvo que se han aportado las modificaciones siguientes:

- * Ensayo 2: la reacción de esterificación se ha llevado a cabo durante 6 horas en lugar de 5 horas,
- 15 * Ensayo 3: los 1,8% en peso seco de APTS se han sustituido por el 1,1% de ácido metanosulfónico,
- * Ensayo 4: los 1,8% en peso seco de APTS se han sustituido por el 11% de resina macroporosa de tipo "Amberlyst 15 /Dry)",
- * Ensayo 5: los 1,8% en peso seco de APTS se han sustituido por el 1,9% en peso seco de ácido fosfotúngstico, siendo la reacción de esterificación llevada a cabo bajo barrido de nitrógeno y no a vacío,
- 20 * Ensayo 6: el ácido n-octanoico se ha sustituido (mol/mol) por el ácido 2-etilhexanoico, siendo la reacción de esterificación llevada a cabo por otra parte durante un periodo de 7,5 horas, a una temperatura de 160-175°C, y a un vacío de 100 mbares,
- * Ensayo 7: la isosorbida se ha sustituido por la isoidida, habiéndose llevado a cabo la reacción de esterificación por otra parte en 3,5 horas en lugar de 5 horas.

25 La tabla siguiente recoge, para cada uno de los ensayos 2 a 7 conformes a la invención (aplicación de H₃PO₂ durante la esterificación), el índice de amarillo obtenido para el producto bruto de reacción neutralizado/filtrado (a continuación "YI REAC"), el índice de amarillo obtenido subsiguientemente después de la evaporación (a continuación "YI EVAP") y la riqueza en diéster obtenida para la composición resultante de la evaporación (a continuación "% RICH), entendiéndose que esta riqueza se refiere:

- 30 - al di-n-octanoato de isosorbida para los ensayos 2 a 5,
- al di-n-octanoato de isoidida para el ensayo 7, siendo dicha riqueza medida como se describe anteriormente para di-n-octanoato de isosorbida, y
- al di-2-etilhexanoato de isosorbida para el ensayo 6, siendo esta riqueza medida como se describió anteriormente, salvo que después de la normalización interna, se tiene en cuenta la suma de las proporciones relativas de las áreas de los compuestos cuyo tiempo de retención relativo está, esta vez,
- 35 comprendido entre 1,44 y 1,55.

ENSAYO	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

Estos ensayos 2 a 7 confirman que las composiciones conformes a la invención pueden presentar simultáneamente, después de la evaporación del producto bruto de reacción:

- no sólo una riqueza elevada en diéster(es) de dianhidrohexitol,
- sino también una coloración no degradada, generalmente mejorada, con respecto a la del producto bruto de reacción.

De manera notable, esta coloración se puede caracterizar por un índice de amarillo YI no sólo como mucho igual a 50 sino también como mucho igual a 45, incluso a 40, e incluso a 35.

Estos ensayos 2 a 7 muestran por otra parte que en el ámbito de la invención, se puede sustituir ventajosamente una resina macroporosa por cualquier gama de otros catalizadores ácidos tales como APTS, el ácido metanosulfónico o el ácido fosfotúngstico.

En términos de riqueza, estos catalizadores ácidos se revelan aquí con más prestaciones que la resina macroporosa que, en el presente caso, permite no obstante alcanzar una riqueza en diéster del 95%.

La compañía solicitante ha observado de hecho, durante trabajos de análisis profundos, que en el caso particular de una resina macroporosa como catalizador, la mayoría de las impurezas presentes consistían en ésteres, en particular tetraésteres, de sorbitán, lo que deja sobre-entender que en presencia de este tipo de catalizador, el dianhidrohexitol sufre una degradación por apertura de ciclo durante la esterificación.

Como ya se ha subrayado, el procedimiento según la invención presente asimismo la ventaja insospechada de permitir la preparación eficaz de nuevas composiciones no sólo de diéster(es) de isosorbida, por ejemplo de di-n-octanoato de isosorbida y también de di-etil-2-hexanoato de isosorbida, sino también de diéster(es) de isoidida, por ejemplo de di-n-octanoato de isoidida.

De manera espectacular, se observa que la aplicación de ácido hipofosforoso durante la etapa de esterificación de la isoidida, etapa la cual puede de hecho desarrollarse en unas duraciones de reacciones notablemente cortas (< de 4 horas), genera un producto bruto de reacción cuya coloración (índice YI de 71,5) se puede disminuir después de más de 30 unidades (índice YI de 40,6) durante la etapa de purificación por evaporación.

Ejemplo 3

En el ámbito de este ejemplo, se realizan unos ensayos no conformes a la invención ("ensayos T2 a T5) de la misma manera que para el ensayo T1 según el ejemplo 1, salvo que se aportaron las modificaciones siguientes:

- Ensayo T2: igual que el ensayo T1 salvo que la esterificación (en ausencia por lo tanto de ácido hipofosforoso) se ha llevado a cabo en presencia a) de resina "Amberlyst 15 (Dry)" (en sustitución de ATPS) pero también b) de carbón activo, conforme al ejemplo 5 de la solicitud WO 01/83488 antes citada.

- Ensayo T3: igual que el ensayo T2 salvo que después de la evaporación del producto bruto de reacción y la destilación concomitante del ácido n-octanoico en exceso, la composición resultante se ha sometido a un tratamiento suplementario de decoloración sobre carbón activo,

- Ensayo T4: igual que el ensayo T3 salvo que después de la evaporación del producto bruto de reacción, la composición resultante se ha sometido a un tratamiento suplementario mediante disolvente (n-hexano) y carbón activo, conforme al ejemplo 5 de la patente WO 01/83488,

- Ensayo T5: igual que el ensayo T1 salvo que el ácido hipofosforoso (H_3PO_2) se ha sustituido (peso/peso) por ácido fosfórico (H_3PO_4).

La tabla siguiente recoge, para cada uno de los ensayos T2 a T5, no conformes a la invención (ausencia de H_3PO_2 durante la esterificación), los valores obtenidos para los criterios predefinidos "YI REAC", "YI EVAP" y "% RICH".

ENSAYO	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

Los resultados de los ensayos T2 a T4 muestran que si la presencia de carbón activo durante la reacción de esterificación permite obtener un producto bruto de reacción de coloración aceptable (índice YI de 22,5), no deja de ser obvio que:

- 5 - después de la evaporación (ensayo T2), esta coloración se degrada muy significativamente (índice YI aumentado de 30 unidades aproximadamente) para alcanzar un valor > 50 (52,7),
- un tratamiento subsiguiente mediante carbón activo no permite obtener un índice YI como mucho igual a 30 (YI de 30,9),
- un tratamiento subsiguiente mediante n-hexano y carbón activo no permite obtener un índice YI como mucho igual a 25 (YI de 28,2),

10 Para estos ensayos T2 a T4, la riqueza en di-n-octanoato de isosorbida es menor que el 95% debido a la presencia de cantidades importantes de tetraésteres de sorbitán, aparentemente unida al uso de resina macroporosa como catalizador ácido de esterificación.

Los resultados del ensayo T5 muestran por otra parte que se puede sustituir el ácido hipofosforoso por el ácido fosfórico.

15 Este último, no solamente no permite obtener un producto bruto de reacción cuyo índice YI es como mucho igual a 50, siendo el valor encontrado (132,0) muy significativamente mayor que este límite, sino que también este valor elevado de índice YI es muy fuertemente aumentado por la etapa de evaporación.

Además, la riqueza en di-n-octanoato de isosorbida obtenida después de la evaporación para este ensayo T5 era sólo del 97%.

20 **Ejemplo 4**

Unos ensayos conformes a la invención ("ensayos 8 a 11" se han llevado a cabo según el protocolo de procedimiento general descrito para el ensayo 1 o el ensayo 2, salvo que después de la etapa de destilación del ácido octanoico, la composición de diéster resultante, purificada mediante evaporación, se ha sometido respectivamente a cada uno de los tratamientos siguientes:

- 25 * Ensayo 8: Ensayo 1 + tratamiento mediante el 2% en peso (seco/seco) de carbón activo,
- * Ensayo 9: Ensayo 1 + tratamiento mediante el 1% en peso de agua oxigenada al 100%,
- * Ensayo 10: Ensayo 2 + tratamiento mediante el 1% en peso de agua oxigenada al 100%,
- * Ensayo 11: Igual que el ensayo 10 + tratamiento subsiguiente mediante el 2% en peso (seco/seco) de carbón activo.

30 El conjunto de las composiciones conformes a la invención así preparadas según los ejemplos 8 a 11, han mostrado una riqueza elevada en di-n-octanoato de isosorbida, del orden del 99%.

La tabla siguiente recoge, para cada uno de dichos ensayos, el valor de índice de amarillo YI obtenido para la composición de diéster resultante.

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

35 Es bastante notable observar que, gracias al procedimiento según la invención, es posible obtener unas composiciones de diéster(es) de dianhidrohexitol, que no han sufrido ningún tratamiento mediante un disolvente orgánico, que presenta:

- un índice de amarillo como mucho igual a 25, incluso a 20, en ausencia de cualquier tratamiento mediante agua oxigenada (véase el ensayo 8), o
- 40 - un índice de amarillo como mucho igual a 15, incluso a 10 (véase el ensayo 10), incluso también a 7 (véase el ensayo 9) mediante simple tratamiento mediante agua oxigenada, en ausencia de cualquier tratamiento mediante carbón activo,
- un índice de amarillo como mucho igual a 9, incluso a 7, incluso también 6 ó 5, mediante tratamiento con unas proporciones "razonables" de agua oxigenada y después de carbón activo (véase el ensayo 11).

Estos resultados son aún más sorprendentes que unos ensayos control, llevados a cabo conforme al ensayo T1 (ausencia de ácido hipofosforoso durante la esterificación) pero previendo, después de la etapa de evaporación, unos tratamientos con el 2% de agua oxigenada al 100%, es decir el 1% de agua oxigenada y después el 2% de carbón activo, no han permitido preparar unas composiciones de di-n-octanoato de isosorbida que presenta un índice de amarillo YI como mucho igual a 20.

5

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de una composición de diéster(es) de dianhidrohexitol, caracterizado porque comprende una etapa durante la cual se somete una composición de dianhidrohexitol a una esterificación mediante un ácido carboxílico en presencia de un catalizador ácido y de ácido hipofosforoso.
- 5 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido hipofosforoso se introduce en una cantidad comprendida entre el 0,05 y el 2%, preferiblemente comprendida entre el 0,1 y el 1%, expresada en peso seco con respecto al peso seco de dianhidrohexitol(es) aplicada.
- 10 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizado porque el ácido hipofosforoso se introduce según una proporción ácido hipofosforoso/catalizador ácido inferior a 1/1, preferentemente comprendida entre 0,01/1 y 0,9/1.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque comprende una etapa subsiguiente de evaporación del medio procedente, directamente o no, de la etapa de esterificación.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque comprende al menos una etapa subsiguiente de tratamiento de la composición resultante por un carbón activo y/o agua oxigenada.
- 15 6. Composición de diéster(es) de dianhidrohexitol obtenida mediante el procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 5, y en riqueza en diéster(es) al menos igual al 95% y un índice de amarillo YI como mucho igual a 50.