

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
24. Dezember 2008 (24.12.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2008/155159 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:  
C07D 493/04 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/054916

(22) Internationales Anmeldedatum:  
23. April 2008 (23.04.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2007 028 702.1 21. Juni 2007 (21.06.2007) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): EVONIK OXENO GMBH [DE/DE]; Paul-Bau-  
mann-Str. 1, 45772 Marl (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GRASS, Michael [DE/DE]; Mosskamp 21b, 45721 Haltern Am See (DE).  
WOELK-FAEHRMANN, Michael [DE/DE]; Femstr. 6, 45768 Marl (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: EVONIK OXENO GMBH; Intellectual Property Management, PATENTE und MARKEN Standort Marl, Bau 1042 / PB 15, 45764 Marl (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht



WO 2008/155159 A1

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF DIANHYDROHEXITOL DIESTERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON DIANHYDROHEXITOL-DIESTERN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of dianhydrohexitol diesters by the catalyzed esterification of dianhydrohexitols with carboxylic acids in an acidic environment, wherein hypophosphoric acid is exclusively used as the esterification catalyst. The method is characterized by high selectivity and a low color number of the resulting product.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Dianhydrohexitoldiestern durch sauer katalysierte Veresterung von Dianhydrohexitolen mit Carbonsäuren, bei dem als Veresterungskatalysator ausschließlich Hypophosphorige Säure eingesetzt wird. Das Verfahren zeichnet sich durch hohe Selektivität und geringe Farbzahl des erhaltenen Produktes aus.

## Verfahren zur Herstellung von Dianhydrohexitol-Diestern

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Dianhydrohexitoldiestern durch Veresterung der entsprechenden Dianhydrohexitole, wie insbesondere Isosorbid, Isomannid, Isoolid, Isogalactid, mit Carbonsäuren in Gegenwart eines Katalysators.

Diester von Dianhydrohexitolen, insbesondere jene auf Basis von Isosorbid, wurden bereits verschiedentlich als geeignete Weichmacher für PVC beschrieben. Nicht zuletzt daher hat es nicht an Versuchen gefehlt, Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen zu entwickeln, die die gewünschten Produkte in hoher Reinheit und mit der für die Verwendung in transparenten Anwendungen unabdingbaren geringen Farbzahl, also möglichst wasserklar, liefern können.

Dianhydrohexitoldiester können durch Umsetzung von Hexitolen, Monoanhydrohexitolen oder bevorzugt Dianhydrohexitolen mit Carbonsäuren in Gegenwart eines sauren Katalysators unter Wasserabspaltung hergestellt werden, wie beispielsweise in GB 613 444, US 3 454 603 oder WO 99/045060 beschrieben. In WO 01/83488 wird ein Verfahren dargelegt, das keinen homogen gelösten Katalysator, sondern ein festes saures Ionenaustauscherharz als Katalysator verwendet, was die Aufarbeitung erleichtert.

Die beschriebenen Verfahren haben jedoch den Nachteil, dass sie zumindest in einem der Kriterien, nämlich Selektivität hinsichtlich des Diesters, Reaktionszeit oder Verfärbung nicht zufriedenstellend sind.

In WO 2006/203338 wird ein Verfahren zur Herstellung von Dianhydrohexitoldiestern beschrieben, welches durch die Verwendung einer Kombination zweier Katalysatoren, nämlich eines dort näher beschriebenen sauren Katalysators und Hypophosphoriger Säure ( $H_3PO_2$ ), die gewünschten Diester in Selektivitäten größer 95 % und niedrigen Farbzahlen, ausgedrückt durch den Yellowness Index, bereitstellt.

Allerdings zeigt dieses Verfahren den Mangel, dass nur durch eine Kombination zweier Katalysatoren der gewünschte Effekt bezüglich hoher Reinheit und geringer Verfärbung erzielt werden kann. Auch aus Kostengründen wäre ein Verfahren, das mit nur einem Katalysator durchgeführt werden kann und trotzdem die oben  
5 genannten Kriterien erfüllt, erstrebenswert. Darüber hinaus wäre es wünschenswert, Produkte mit noch geringerer Farbzahl zu erhalten.

Völlig überraschend wurde gefunden, dass die Veresterung von Dianhydrohexitolen, insbesondere Isosorbid, Isomannid, Isoidid, Isogalactid, mit Carbonsäuren in  
10 Gegenwart von  $H_3PO_2$  als alleinigem Katalysator mindestens gleichwertige Resultate liefert wie die in WO 2006/203338 beschriebene Prozedur. Dies bezieht sich insbesondere auf erzielbare Farbzahlen und Selektivitäten hinsichtlich der Bildung von Isosorbiddiestern.

15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Dianhydrohexitoldiestern durch sauer katalysierte Veresterung von Dianhydrohexitolen mit Carbonsäuren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass als Veresterungskatalysator ausschließlich Hypophosphorige Säure ( $H_3PO_2$ ) eingesetzt wird.

20

Bei der als Ausgangsstoff verwendeten Dianhydrohexitol-Verbindung kann es sich insbesondere um ein Isosorbid, Isomannid, Isoidid oder Isogalactid handeln.

Außerdem kann es sich hierbei um ein Gemisch dieser Dianhydrohexitole handeln.

Im Folgenden ist demnach unter dem Begriff Dianhydrohexitol die jeweilige diskrete

25 Verbindung wie auch ein beliebiges Gemisch der verschiedenen Einzelverbindungen zu verstehen.

Die Dianhydrohexitole und Verfahren zu ihrer Herstellung sind an sich bekannt und entsprechende Produkte sind am Markt verfügbar.

30 Die entsprechende Dianhydrohexitol-Verbindung kann vor dem Einsatz in dem erfindungsgemäßen Verfahren durch jedes an sich bekannte Verfahren zur Dehydratisierung eines Hexitols oder Hexitol-Gemischs hergestellt worden sein, an

das sich nach der Neutralisation üblicherweise zumindest eine Aufreinigung des entstandenen Reaktionsprodukts anschließt.

Die Aufreinigungsstufe kann aus einer einfachen Destillation des aus der  
5 Dehydratisierung hervorgegangenen Mediums bestehen. Dabei erhält man die Dianhydrohexitol-Verbindung in Form eines Rohdestillats, etwa als Isosorbid-, Isomannid- und/oder Isoidid-Rohdestillat.

Dieses Destillat kann zumindest eine weitere Aufreinigungsstufe durchlaufen,  
10 insbesondere eine Aufreinigung durch Kristallisation in einer wässrigen Phase oder in einer Lösemittelphase, durch Aufkonzentrierung im Vakuum und/oder durch eine ein- oder mehrfache Behandlung mit Ionentauscherharz und/oder Aktivkohle in Pulver- und/oder Granulatform, wie etwa in WO 01/94352 beschrieben.

15 Unabhängig davon, ob nach der Destillation eine Aufreinigung erfolgt oder nicht, weist das als Rohstoff bei dem Verfahren gemäß der Erfindung verwendete Ausgangsprodukt vorteilhafterweise einen hohen Dianhydrohexitol-Anteil von mindestens 95 Massen-%, vorzugsweise von mindestens 98 Massen-% und besonders bevorzugt von mindestens 98,5 Massen-% auf, wobei sich diese  
20 Prozentangaben auf das gesamte Trockengewicht des Dianhydrohexitols im Verhältnis zum Trockengewicht des Ausgangsprodukts beziehen.

Bei den im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Dianhydrohexitoldiestern durch sauer katalysierte Veresterung von  
25 Dianhydrohexitolen einsetzbaren Carbonsäuren kann es sich um aliphatische, alicyclische oder aromatische Carbonsäuren mit einer Gesamtzahl von C-Atomen von 2 bis 20, insbesondere von 4 bis 17 und besonders bevorzugt von 4 bis 13 C-Atomen handeln. Die aliphatischen Carbonsäuren können verzweigt oder unverzweigt sein. Es können reine Carbonsäuren, Gemische isomerer Carbonsäuren  
30 oder Gemische von Carbonsäuren mit unterschiedlichen Summenformeln eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt können beispielsweise die folgenden aliphatischen Carbonsäuren gemäß dieser Erfindung zur Veresterung verwendet werden, wobei unter dem Begriff „iso-*Alkansäure*“ ein Gemisch verzweigter und gegebenenfalls auch linearer Carbonsäuren mit gleicher Summenformel verstanden wird:

5 Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, 2-Methylpropansäure, n-Pentansäure, 2-Methylbutansäure, 3-Methylbutansäure, n-Hexansäure, n-Heptansäure, iso-Heptansäure, n-Octansäure, 2-Ethylhexansäure, n-Nonansäure, iso-Nonansäure, 3,5,5-Trimethylhexansäure, n-Decansäure, n-Dodecansäure, iso-Tridecansäure.

Ebenfalls erfindungsgemäß können Gemische der vorgenannten Säuren zum  
10 Einsatz kommen, beispielsweise Gemische aus n-Octansäure und n-Decansäure. Als alicyclische Carbonsäuren werden vorzugsweise Cyclohexancarbonsäure und die Cyclohexandicarbonsäuren zur Veresterung von Dianhydrohexitolen eingesetzt. Unter den aromatischen Carbonsäuren ist Benzoesäure bevorzugt.

Weiterhin können natürliche oder synthetisch hergestellte Fettsäuren, gesättigt oder  
15 ungesättigt, und deren Gemische verwendet werden, wobei hier bevorzugt die gesättigten Säuren eingesetzt werden.

Desweiteren können auch aliphatische oder aromatische Di- und Tricarbonsäuren verwendet werden, wobei dann überwiegend oligomere oder polymere Ester entstehen.

20

In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein Dianhydrohexitol oder ein Produkt, welches mindestens 95 Massen-% Dianhydrohexitol aufweist, mit der entsprechenden Carbonsäure in Gegenwart von Hypophosphoriger Säure verestert. Die zur Bildung des Esters eingesetzte Carbonsäure bzw. das Carbonsäuregemisch  
25 wird vorzugsweise im Überschuss, bevorzugt mit einem molaren Überschuss von 5 bis 50 %, insbesondere 10 bis 30 % der zur Bildung des Diesters notwendigen molaren Menge eingesetzt.

Zur Entfernung des bei der Veresterung entstehenden Reaktionswassers kann es vorteilhaft sein, wenn dieses mit der Carbonsäure aus dem Reaktionsgemisch  
30 abdestilliert wird. Die Carbonsäure dient somit als Schleppmittel.

Die Abdestillation von Reaktionswasser und gegebenenfalls Schleppmittel kann auch als Vakuumdestillation bei entsprechend reduziertem Druck durchgeführt werden.

Optional kann auch ein anderes Schleppmittel, beispielsweise Toluol, Benzol,

Cyclohexan, Hexan, Heptan oder Xylole eingesetzt werden. Dies kann insbesondere dann vorteilhaft sein, wenn beispielsweise das Vakuum nicht so einstellbar ist, dass das Reaktionswasser als Gemisch mit der zur Veresterung eingesetzten Carbonsäure oder des Carbonsäuregemisches ausreichend schnell abdestilliert.

5 Alternativ zu oder in Kombination zu dem reduzierten Druck, kann das bei der Veresterung entstehende Reaktionswasser auch durch Durchleiten eines inerten Gases abgetrennt werden.

Die zur effektiven Abtrennung des Reaktionswassers einzustellenden Bedingungen bezüglich Druck und Inertgasstrom sind dem Fachmann geläufig und können leicht  
10 durch Vorversuche ermittelt werden.

Die durch Aufarbeitung des Destillats gewonnene Carbonsäure kann teilweise oder vollständig in die Reaktion zurückgeführt werden. Es ist auch möglich, die Aufarbeitung des Destillats zu einem späteren Zeitpunkt durchzuführen und die entfernte Flüssigkeitsmenge ganz oder teilweise durch frische Carbonsäure, d. h.  
15 aus einem Vorratsgefäß, zu ersetzen.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Dianhydrohexitoldiestern durch sauer katalysierte Veresterung von Dianhydrohexitolen als saurer Katalysator ausschließlich und einzig einzusetzende  
20 hypophosphorige Säure wird bevorzugt in Form einer wässrigen Lösung angewendet. Die hypophosphorige Säure kann dabei in beliebigen Verdünnungen eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Konzentrationen von 30 bis 60 Massen-%, insbesondere 40 bis 50 Massen-%. Bezogen auf die Einwaage an Dianhydrohexitol werden 0,01 bis 5 % Hypophosphorige Säure (gerechnet als  
25 Reinstoff), bevorzugt 0,03 bis 1 %, besonders bevorzugt 0,05 bis 0,5 % verwendet. Der Katalysator kann vor oder während der Veresterung zugesetzt werden, vorzugsweise bereits beim Aufheizen.

Die Veresterungstemperatur kann in Abhängigkeit von der verwendeten Säure oder  
30 der Empfindlichkeit der Diester 100 bis 260 °C, bevorzugt 150 bis 260 °C betragen. In der Regel arbeitet man bei Bedingungen, bei denen das Gemisch aus Wasser und Carbonsäure siedet. Je nach Siedepunkt der verwendeten Carbonsäure muss zur effektiven Abtrennung des Reaktionswassers mittels Destillation unter mehr oder

weniger stark vermindertem Druck gearbeitet werden. Bei kurzkettigen Carbonsäuren kann es vorteilhaft sein, die Siedetemperatur durch Druckerhöhung zu erhöhen, damit eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit erreicht wird.

- 5 Die Rohestergemische, die neben dem Esterprodukt noch gewisse Mengen an den Ausgangsprodukten Dianhydrohexitol, Carbonsäure, Katalysator und/oder deren Folgeprodukte sowie gegebenenfalls Nebenprodukte enthalten, können nach an sich bekannten Verfahren aufgearbeitet werden. Die Aufarbeitung umfasst dabei vorzugsweise folgende Schritte: Abtrennung der überschüssigen Carbonsäure und  
10 gegebenenfalls Leichtsieder durch Destillation, gegebenenfalls in Anwesenheit von Aktivkohle, Neutralisation der vorhandenen Säuren, optional eine Wasserdampfdestillation, Waschen des Rohproduktes, und Trocknung sowie Abtrennung restlicher Feststoffe mittels Filtration.

Im Regelfall sind Maßnahmen zur Farbverbesserung nötig, wie zum Beispiel Rühren  
15 mit Aktivkohle, Entfärben durch Einsatz von polymeren Adsorbentien oder auch Bleichen mit beispielsweise Wasserstoffperoxid-Lösung. Dabei können je nach angewendetem Aufarbeitungsverfahren die Reihenfolge dieser Schritte verschieden sein. Die vorgenannte Neutralisation kann auch stufenweise durchgeführt werden, indem zunächst mit einer schwachen Base (zum Beispiel Natriumcarbonat- oder  
20 Natriumhydrogencarbonat-Lösung) die stärkere Säure  $H_3PO_2$  und erst im Anschluss an das Abdestillieren noch verbliebene Reste der Carbonsäure durch Neutralisation mit Natronlauge oder Kalilauge oder anderen starken basischen Lösungen entfernt werden.

Es hat sich gezeigt, dass es im Hinblick auf eine Farbverbesserung vorteilhaft ist,  
25 einen Waschschrift durchzuführen, bei dem wasserlösliche Verunreinigungen extrahiert und über eine anschließende Phasentrennung entfernt werden. Ohne einen solchen Schritt besteht die Möglichkeit, dass sich bei der zur Trocknung nötigen erhöhten Temperatur der Ansatz wieder verfärbt.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens kann nach  
30 Abdestillieren des Überschusses an Carbonsäure eine Wasserdampfdestillation, bevorzugt in Gegenwart von Aktivkohle, durchgeführt werden, wodurch sowohl der Katalysator als auch die Carbonsäure so weit abgetrennt werden können, dass eine Neutralisation und eventuell nachfolgende Waschschrift zur Abtrennung der

hierdurch gebildeten Verbindungen unterbleiben können. Wenn die Farb- und Säurezahl des Produktes danach zufrieden stellend ist, kann auf eine weitere Aufarbeitung verzichtet werden. Diese Variante bietet sich besonders dann an, wenn von hochreinen und farblosen Edukten, insbesondere von einer hohen Isosorbid-  
5 Qualität ausgegangen wird. In Beispiel 3 wird eine solche Ausführungsform näher beschrieben.

Die Bestimmung der Farbzahlen während der Reaktion oder während der Aufarbeitungsschritte erfolgt nach an sich bekannter Prozedur mit einem  
10 handelsüblichen Farbzahl-Messgerät.

Die erfindungsgemäß hergestellten Ester der Dianhydrohexitole zeichnen sich durch eine besonders hohe Reinheit und geringe Verfärbung aus und zeigen äußerst niedrige Farbzahlwerte. Die als Veresterungskatalysator eingesetzte  
15 Hypophosphorige Säure lässt sich praktisch rückstandsfrei abtrennen. Der analytisch nachweisbare Restphosphorgehalt liegt in der ppm-Größenordnung.

Die erfindungsgemäß hergestellten Ester der Dianhydrohexitole, bzw. Gemische die diese enthalten, können in Farben, Tinten oder Lacken, in Plastisolen, Klebstoffen  
20 oder Klebstoffkomponenten, in Dichtungsmassen, als Weichmacher in Kunststoffen oder Kunststoffkomponenten, als Lösemittel, als Schmierölkomponente, als Kühlflüssigkeit oder Bohrflüssigkeit oder Bestandteil davon oder als Hilfsmittel bei der Metallverarbeitung verwendet werden. Bevorzugte Plastisole sind dabei insbesondere PVC- oder PAMA-Plastisole. Bevorzugte Kunststoffe sind  
25 insbesondere Polyvinylchlorid (PVC), Polyvinylbutyral (PVB), Homo- und Copolymere auf Basis von Ethylen, Propylen, Butadien, Vinylacetat, Celluloseacetat, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Methacrylaten, Acrylaten, Acrylaten mit am Sauerstoffatom der Estergruppe gebundenen Alkylresten von verzweigten oder unverzweigten Alkoholen mit einem bis zehn Kohlenstoffatomen, Styrol, Acrylnitril,  
30 Homo- oder Copolymere von cyclischen Olefinen.

Als Vertreter der obigen Gruppen seien beispielsweise folgende Kunststoffe genannt: Polyacrylate mit gleichen oder verschiedenen Alkylresten mit 4 bis 8 C-Atomen,

gebunden am Sauerstoffatom der Estergruppe, insbesondere mit dem n-Butyl-, n-Hexyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylrest, Polymethacrylat, Polymethylmethacrylat, Methylacrylat-Butylacrylat-Copolymere, Methylmethacrylat-Butylmethacrylat-Copolymere oder allgemein Polyalkylmethacrylate (PAMA), Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, chloriertes Polyethylen, Nitrilkautschuk, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere, Ethylen-Propylen-Copolymere, Ethylen-Propylen-Dien-Copolymere, Styrol-Acrylnitril-Copolymere, Acrylnitril-Butadien-Kautschuk, Styrol-Butadien-Elastomere, Methylmethacrylat-Styrol-Butadien-Copolymere, Celluloseacetat, PVB und PVC. Ein besonders bevorzugter Kunststoff ist dabei PVC.

10

Darüber hinaus können die erfindungsgemäß hergestellten Produkte zur Modifizierung von Kunststoffmischungen, beispielsweise der Mischung eines Polyolefins mit einem Polyamid, eingesetzt werden.

15 Zusammensetzungen aus Kunststoff/-en, insbesondere PVC oder PAMA, die die erfindungsgemäß hergestellten Produkte enthalten, können beispielsweise in folgenden Produkten enthalten sein: Gehäuse für Elektrogeräte, wie beispielsweise Küchengeräte, Computergehäuse, Gehäuse und Bauteile von Phono- und Fernsehgeräte, Rohrleitungen, Apparate, Kabel, Drahtummantelungen, Isolierbänder, im Innenausbau, im Fahrzeug- und Möbelbau, Platisole, in Bodenbelägen, medizinische Artikel, Lebensmittelverpackungen, Dichtungen, Folien, Verbundfolien, Schallplatten, Kunstleder, Spielzeug, Verpackungsbehälter, Klebebandfolien, Bekleidung, Beschichtungen, Beflockungen und Bedruckungen, Fasern für Gewebe, beschichtete Gewebe.

25 Weiterhin können Zusammensetzungen aus Kunststoff, insbesondere PVC, die erfindungsgemäß hergestellte Produkte enthalten, beispielsweise zur Herstellung folgender Erzeugnisse verwendet werden: Rohrleitungen, Schläuche, Kabel, Draht-Ummantelungen, Isolierbänder, im Fahrzeug- und Möbelbau, Platisole, Profile, Bodenbeläge, medizinische Artikel (wie z. B. Blutbeutel, Schläuche, Infusionsbeutel etc.), Spielzeuge, Lebensmittelverpackungen, Dichtungen, Folien, Verbundfolien, Platten, Kunstleder, Tapeten, Verpackungsbehälter, Klebebandfolien, Bekleidung, Beschichtungen oder Fasern für Gewebe, Schuhe, Unterbodenschutz, Nahtabdichtungen, Dachbahnen, Modelliermassen oder Bälle.

30

PVC-Zusammensetzungen oder Plastisole, die PVC und erfindungsgemäß hergestellte Produkte enthalten, enthalten vorzugsweise von 5 bis 250 Massenteile, bevorzugt von 10 bis 200 Massenteile und besonders bevorzugt von 20 bis 100  
5 Massenteile an den erfindungsgemäßen Produkten pro 100 Massenteilen PVC.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne deren Anwendungsbreite einzuschränken, die sich aus der Beschreibung und den Patentansprüchen ergibt.

10

**Beispiele:**

Beispiel 1: Herstellung von Isosorbid-di-2-ethylhexanoat (erfindungsgemäß)

15 In einem 1-Liter-Mehrhalskolben mit Rührer, Wasserabscheider, Rückflusskühler, Tropftrichter und Innenthermometer wurden 146 g (1 Mol) Isosorbid (Fa. Cerestar) mit 438 g (3 Mol) 2-Ethylhexansäure (Fa. Sigma Aldrich) und 0,88 g einer 50%igen wässrigen Lösung von Hypophosphoriger Säure (Fa. Sigma Aldrich) (0,3 Massen-%  $H_3PO_2$  bezogen auf Isosorbid) unter Rühren auf 240 °C erhitzt. Durch Anlegen eines  
20 leichten Vakuums wurde bei dieser Temperatur gewährleistet, dass das Reaktionswasser über den Wasserabscheider komplett ausgetragen werden konnte. Der Reaktionsverlauf wurde über GC-Analytik verfolgt. 7 Stunden nach Siedebeginn war die Reaktion beendet (1. Farbzahlmessung) und der Wasserabscheider wurde durch eine Destillationsbrücke ersetzt, über die bei einer Temperatur bis 200 °C die  
25 überschüssige 2-Ethylhexansäure abdestilliert werden konnte. Hierbei wurde sukzessive der Druck bis etwa 2 hPa reduziert. Anschließend wurde der Ansatz auf 90 °C abgekühlt und mit 8,55g (2,5 Massen-% bezogen auf Kolbeninhalt) Wasserstoffperoxid-Lösung (35%ig, Fa. Merck) versetzt und eine Stunde bei konstanter Temperatur gerührt. Anschließend wurde das überschüssige  
30 Wasserstoffperoxid und Wasser abdestilliert (125 °C, 5 hPa) (2. Farbzahlmessung). Der Ansatz wurde danach auf 80 °C abgekühlt und mit 50 ml einer 3%igen NaOH-Lösung neutralisiert. Anschließend wurden weitere 80 ml einer 5%igen NaCl Lösung zugegeben und bei 90 °C noch weitere 30 Minuten gerührt. Die organische Phase

wurde dann abgetrennt und nochmals mit 80 ml 5%iger NaCl Lösung 30 Minuten bei 90 °C gerührt und die wässrige Phase wiederum abgelassen. Danach wurde bei 125 °C unter Vakuum (2 hPa) getrocknet. Dann wurde der Ansatz nochmals mit 2 Massen-% Aktivkohle gerührt und danach filtriert (3. Farbzahlmessung). Der Gehalt  
5 an Isosorbiddiester, ermittelt durch GC lag bei 99 %.

Die Farbzahlen, ermittelt mit dem Farbzahl-Messgerät LICO 400 (Firma Hach-Lange, 11 mm Rundküvette), sind im Anschluss an Beispiel 2 in Tabelle 1 aufgeführt. Dazu wurde dem Reaktionsansatz mit einer Pipette eine Probe von ca. 20 ml  
10 entnommen, mit Hilfe eines Spritzenfilters filtriert und in die Messküvette des Farbzahl-Messgerätes gefüllt. Vor Aufnahme der Messungen wurde das Gerät mit vollentsalztem Wasser kalibriert. Gemessen wurden jeweils die Farbzahl nach Hazen (APHA) und die Iod-Farbzahl.

15

Beispiel 2: Herstellung von Isosorbid-di-2-ethylhexanoat (Vergleichsbeispiel)

In Anlehnung an Beispiel 2, Versuch 6 aus WO 2006/203338, wurden in einem 1-Liter-Mehrhalskolben, ausgestattet mit Rührer, Wasserabscheider,  
20 Rückflusskühler, Tropftrichter und Innenthermometer 146 g (1 Mol) Isosorbid (Fa. Cerestar) mit 438 g (3 Mol) 2-Ethylhexansäure (Fa. Sigma Aldrich), 2,92 g para-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (2 Massen-% bezogen auf Isosorbid) und 0,88 g einer 50%igen wässrigen Lösung von Hypophosphoriger Säure (Fa. Sigma Aldrich) (0,3 Massen-%  $H_3PO_2$  bezogen auf Isosorbid) unter Rühren bei einer Temperatur  
25 von 160 bis 175 °C erhitzt. Durch Anlegen eines leichten Vakuums wurde bei dieser Temperatur gewährleistet, dass das Reaktionswasser über den Wasserabscheider komplett ausgetragen werden konnte. Der Reaktionsverlauf wurde über GC-Analytik verfolgt. 7 Stunden nach Siedebeginn war die Reaktion beendet (1. Farbzahlmessung). Anschließend wurde der Ansatz bei 100 °C durch Zugabe einer  
30 Lösung von 1,8 g  $Na_2CO_3$  in 6 g Wasser neutralisiert und dann, nach Aufheizen auf 200 °C, die 2-Ethylhexansäure im Vakuum abdestilliert. Anschließend wurde der Ansatz wieder auf 90 °C abgekühlt, mit 2,5 Massen-%  $H_2O_2$  (35%ig, Fa. Merck) versetzt und eine Stunde bei konstanter Temperatur gerührt. Anschließend wurde

das Wasserstoffperoxid / Wasser abdestilliert (125 °C, 5hPa) (2. Farbzahlmessung). Der Ansatz wurde auf 80 °C abgekühlt und mit 35 ml einer 3%igen NaOH-Lösung neutralisiert. Anschließend wurden weitere 40 ml einer 5% igen NaCl Lösung zugegeben und bei 90 °C noch weitere 30 Minuten gerührt. Die organische Phase wurde dann abgetrennt und nochmals mit 40 ml einer 5%igen NaCl Lösung 30 Minuten bei 90 °C gerührt und danach die wässrige Phase abgelassen. Darauf wurde bei 125 °C unter Vakuum (2 hPa) getrocknet. Danach wurde der Ansatz nochmals mit 2 Massen-% Aktivkohle (Actec PC 500) gerührt und sodann filtriert (3. Farbzahlmessung). Der Gehalt an Isosorbiddiester betrug ebenfalls 99 %.

10

Tabelle 1: Übersicht über die erzielten Farbzahlen, jeweils gemessen in Anlehnung an DIN ISO 6271

	<b>Ende Veresterung Messung 1</b>	<b>Farbe nach Bleichen mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Messung 2</b>	<b>Farbe nach Rühren mit A- Kohle Messung 3</b>
<b>Beispiel 1 erfindungsgemäß</b>			
APHA	236	138	30
Iod	1,3	0,8	0,2
<b>Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)</b>			
APHA	553	368	58
Iod	2	2	0,2

15

(Zwecks besserer Vergleichbarkeit wurden alle Messungen in einer 11 mm-Rundküvette durchgeführt, auch wenn bei niedrigen Farbzahlen laut DIN ISO 6271 eine 50 mm Küvette vorgeschlagen wird.)

Als Ergebnis kann festgestellt werden, dass die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Farbzahlen niedriger sind als die mit dem aus dem nächstliegenden Stand der Technik.

5 Beispiel 3: Herstellung von Isosorbid-di-2-ethylhexanoat mit optimierter Aufarbeitung (erfindungsgemäß)

In einem 4-Liter-Destillationskolben mit Rührstäbchen, Wasserabscheider, Rückflusskühler, Tropftrichter und Innenthermometer wurden 876 g (6 Mol) Isosorbid  
10 (Polysorb P, Fa. Roquette Frères) mit 2190 g (15 Mol) 2-Ethylhexansäure (Fa. Sigma Aldrich) und 1,75 g einer 50%igen wässrigen Lösung von Hypophosphoriger Säure (Fa. Sigma Aldrich) (0,2 Massen-%  $H_3PO_2$  bezogen auf Isosorbid) unter Rühren auf 240 °C erhitzt. Durch Anlegen eines leichten Vakuums wurde bei dieser Temperatur gewährleistet, dass das Reaktionswasser über den Wasserabscheider komplett  
15 ausgetragen werden konnte. Der Reaktionsverlauf wurde über GC-Analytik verfolgt. 12,5 Stunden nach Siedebeginn war die Reaktion beendet (Hazen-Farbzahl in 50mm Küvette nach Abkühlen APHA = 41). Von diesem Ansatz wurden 750 g entnommen, in eine entsprechend kleinere Apparatur, bei der der Wasserabscheider durch eine Destillationsbrücke ersetzt war, gegeben und mit 1 Massen-% Aktiv-Kohle vom Typ  
20 A-Supra EUR (Fa. Norit) versetzt und auf ein Vakuum von 27 hPa eingestellt. Unter Rühren wurde bis zu bei einer Temperatur von 240 °C die überschüssige 2-Ethylhexansäure abdestilliert. Anschließend wurde die Heizung ausgeschaltet und der Ansatz durch tropfenweise Zugabe von 40 g Wasser über den Tropftrichter bei einem Druck von 27 bis 33 hPa auf 140 °C abgekühlt, wodurch eine weitere  
25 Reinigung des Ansatzes (Prinzip Wasserdampfdestillation) erfolgte. Danach wurde mittels Filtration das Produkt von der Aktivkohle abgetrennt und eine Probe entnommen (Farbzahl nach DIN ISO 6271: APHA 13, Säurezahl nach DIN EN ISO 2114 0,11 mg KOH/g). Zur weiteren Reduzierung der Säurezahl wurde mit 2 % basischem Aluminiumoxid (Fa. Sigma Aldrich) noch eine Stunde bei einer  
30 Temperatur von 100 °C gerührt.

Nach Filtration zeigte das Produkt folgende Werte:

Säurezahl nach DIN EN ISO 2114: 0,008 mg KOH/g

Farbzahl nach DIN ISO 6271: APHA = 8

35

Gehalt an P: < 10 ppm

Gehalt an P, bestimmt mittels Mikrowellenaufschluss der organischen Matrix zur Elementbestimmung mittels ICP-OES nach DIN EN ISO 11885:

Die Bestimmung der P-Konzentration erfolgt in wässriger, salpetersaurer Lösung. Die organische Matrix wird mittels Mikrowellenaufschluss unter Druck mit Salpetersäure

5 zerstört.

Gerät: Mikrowelle Ultra Clave III, Firma MLS

Reagenzien: Salpetersäure, 65%ig; VE-Wasser

Durchführung:

0,4g werden auf der Analysenwaage in ein 15 ml Quarzgefäß eingewogen und mit 6  
10 ml Salpetersäure und 3 ml VE-Wasser versetzt. Nach Einbau in den Autoklaven der Mikrowelle erfolgt der Aufschluss automatisch nach Druck- und Temperaturkontrolle.

Aufschlusszeit: 1:30 h

max. Druck: 90 bar

max. Temperatur: 230 °C

15 Nach erfolgtem Aufschluss wird der Inhalt der Quarzgefäße auf einen 25 ml Messkolben mit VE-Wasser überführt und aufgefüllt. Die anschließende Messung auf Phosphor erfolgt nach DIN EN ISO 11885 am ICP – OES Spektrometer bei den Wellenlängen 177,440 nm und 214,914 nm.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Dianhydrohexitoldiestern durch sauer katalysierte Veresterung von Dianhydrohexitolen mit Carbonsäuren,  
5 dadurch gekennzeichnet,  
dass als Veresterungskatalysator ausschließlich Hypophosphorige Säure eingesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,  
10 dadurch gekennzeichnet,  
dass als Dianhydrohexitol-Verbindung Isosorbid, Isomannid, Isoolid, Isogalactid oder ein beliebiges Gemisch dieser Verbindungen eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,  
15 dadurch gekennzeichnet, dass als Carbonsäuren aliphatische, alicyclische oder aromatische Carbonsäuren mit einer Gesamtzahl von 2 bis 20, vorzugsweise von 4 bis 17 und besonders bevorzugt von 4 bis 13 C-Atomen eingesetzt werden.
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass als aliphatische Carbonsäuren Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, 2-Methylpropansäure, n-Pentansäure, 2-Methylbutansäure,  
3-Methylbutansäure, n-Hexansäure, n-Heptansäure, iso-Heptansäure,  
25 n-1-Octansäure, 2-Ethylhexansäure, n-Nonansäure, iso-Nonansäure, 3,5,5-Trimethylhexansäure, n-Decansäure, n-Dodecansäure, iso-Tridecansäure oder Gemische dieser Säuren eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 3,  
30 dadurch gekennzeichnet,  
dass als alicyclische Carbonsäuren Cyclohexancarbonsäure und die Cyclohexandicarbonsäuren eingesetzt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass als aromatische Carbonsäure Benzoesäure eingesetzt wird.
- 5 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Carbonsäuren in einem molaren Überschuss von 5 bis 50 %, insbesondere 10 bis 30 % der zur Bildung des Diesters notwendigen molaren Menge eingesetzt werden.
- 10
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass bezogen auf die Einwaage an Dianhydrohexitol 0,01 bis 5 % Hypophosphorige Säure (gerechnet als Reinstoff), bevorzugt 0,03 bis 1 %, besonders bevorzugt 0,05 bis 0,5 % eingesetzt werden.
- 15
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die einzusetzende Hypophosphorige Säure in Form einer wässrigen Lösung, vorzugsweise in einer Konzentration von 30 bis 60 Massen-%, insbesondere 40 bis 50 Massen-%, angewendet wird.
- 20
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass bei der Aufarbeitung der erhaltenen Dianhydrohexitoldiester zur Farbverbesserung eine Behandlung mit Aktivkohle und/oder Wasserstoffperoxid erfolgt.
- 25
11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das bei der Veresterung entstehenden Reaktionswassers mit der Carbonsäure als Schlepptmittel aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert wird.
- 30

12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die durch Aufarbeitung des Destillats gewonnene Carbonsäure teilweise  
oder vollständig in die Reaktion zurückgeführt wird.

5

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/054916

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C07D493/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2006/103338 A (ROQUETTE FRERES [FR]; FUERTES PATRICK [FR]; WYART HERVE [FR]) 5 October 2006 (2006-10-05) page 29	1-12
Y	WO 96/25384 A (BASF AG [DE]; DRALLE VOSS GABRIELE [DE]; OETTER GUENTER [DE]; WEKEL HA) 22 August 1996 (1996-08-22) page 45; claim 27 page 18	1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 Juli 2008

Date of mailing of the international search report

05/08/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bader, Karl Günther

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/054916

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 2006103338	A	05-10-2006	CN	101155815 A	02-04-2008
			EP	1863821 A1	12-12-2007
			FR	2883877 A1	06-10-2006
-----					
WO 9625384	A	22-08-1996	AT	188960 T	15-02-2000
			CA	2211674 A1	22-08-1996
			CN	1181060 A	06-05-1998
			DE	19505100 A1	22-08-1996
			EP	0809623 A1	03-12-1997
			ES	2142570 T3	16-04-2000
			JP	11500121 T	06-01-1999
			US	5872149 A	16-02-1999
-----					

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/054916

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C07D493/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

## B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C07D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 2006/103338 A (ROQUETTE FRERES [FR]; FUERTES PATRICK [FR]; WYART HERVE [FR]) 5. Oktober 2006 (2006-10-05) Seite 29	1-12
Y	WO 96/25384 A (BASF AG [DE]; DRALLE VOSS GABRIELE [DE]; OETTER GUENTER [DE]; WEKEL HA) 22. August 1996 (1996-08-22) Seite 45; Anspruch 27 Seite 18	1-12

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
21. Juli 2008	05/08/2008
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Bader, Karl Günther

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/054916

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2006103338 A	05-10-2006	CN 101155815 A	02-04-2008
		EP 1863821 A1	12-12-2007
		FR 2883877 A1	06-10-2006
-----			
WO 9625384 A	22-08-1996	AT 188960 T	15-02-2000
		CA 2211674 A1	22-08-1996
		CN 1181060 A	06-05-1998
		DE 19505100 A1	22-08-1996
		EP 0809623 A1	03-12-1997
		ES 2142570 T3	16-04-2000
		JP 11500121 T	06-01-1999
		US 5872149 A	16-02-1999
-----			