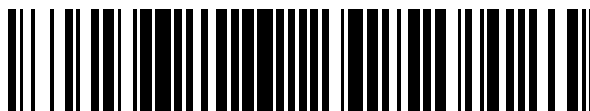


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 304**

51 Int. Cl.:
C07C 68/08 (2006.01)
A23L 2/44 (2006.01)
C12H 1/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07724141 .2**
96 Fecha de presentación: **11.04.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2013160**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.01.2009**

54 Título: **Estabilización de diésteres de ácido dicarbónico con compuestos de fósforo**

30 Prioridad:
22.04.2006 DE 102006018843

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.11.2012

73 Titular/es:
LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
51369 Leverkusen, DE

72 Inventor/es:
KAHLERT, STEFFEN;
KAULEN, JOHANNES y
VOGL, ERASMUS

74 Agente/Representante:
CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 391 304 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

Estabilización de diésteres de ácido dicarbónico con compuestos de fósforo

5 La presente invención se refiere al uso de compuestos de fósforo, como estabilizantes para diésteres de ácido dicarbónico, mezclas que contienen diésteres de ácido dicarbónico y compuestos de fósforo, así como el uso de estas mezclas para la conservación de alimentos y materiales.

10 Los diésteres de ácido dicarbónico se usan, entre otras cosas, para la conservación de alimentos, en especial bebidas, como componentes de reactivos antimicrobianos, para la desactivación de enzimas en procesos de fermentación, o para la síntesis de productos químicos finos o polímeros. Los diésteres de ácido dicarbónico se usan, además, por ejemplo, como catalizadores para la oxidación de aminas o para la síntesis, por ejemplo, en la introducción de grupos protectores.

15 Se sabe que la estabilidad de los diésteres de ácido dicarbónico puede ser relativamente baja a temperatura ambiente y en especial a mayor temperatura. En especial durante la purificación, por ejemplo, en el caso de una purificación por destilación, o durante un almacenamiento prolongado, se puede producir por ello una descomposición de diésteres de ácido dicarbónico. Esta descomposición puede empeorar la calidad y la pureza de los diésteres de ácido dicarbónico. Además, la descomposición avanza más rápido cuando más impurezas estén contenidas. Por ello, son muy deseables una mayor pureza, así como una estabilización de diésteres de ácido dicarbónico.

20 Del estado de la técnica, se conocen ya procedimientos para mejorar la estabilidad térmica de diésteres de ácido dicarbónico. Así, se propone, por ejemplo, estabilizar los pirocarbonatos de dialquilo mediante la adición de sulfatos de metal (comp. el documento JP-A 48-4016). Sin embargo, es desventajoso en este caso que estos sulfatos de metal se pueden mezclar poco a difícilmente con los diésteres de ácido dicarbónico.

Además, se sabe cómo estabilizar los diésteres de ácido dicarbónico por adición de compuestos borados (comp. el documento JPA 46-37810). Sin embargo, en este caso es particularmente desventajosa la toxicidad de los correspondientes compuestos borados. No se tiene en cuenta un uso en alimentos para estos aditivos.

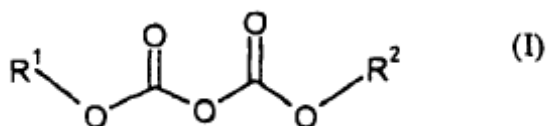
25 Además, se proponen compuestos de carbonilo, así como compuestos de carbonilo heteroanálogos, como aditivos para soluciones de diésteres de ácido dicarbónico que elevan la estabilidad en almacenamiento en disolventes inertes frente a los diésteres de ácido dicarbónico (comp. el documento DE-A 3231397). Sin embargo, las soluciones de diésteres de ácido dicarbónico en disolventes apróticos usuales no se consideran como aditivo para alimentos. Además, los efectos estabilizantes sólo se han de lograr con cantidades relativamente grandes en porcentaje de aditivos.

Por ello, había una demanda de estabilizantes que son apropiados para proteger los diésteres de ácido dicarbónico efectivamente contra la destrucción química.

35 Sorprendentemente, ahora se halló que los diésteres de ácido dicarbónico se pueden estabilizar por adición de compuestos de fósforo contra reacciones de degradación térmica y/o química tal como pueden aparecer, por ejemplo, durante el almacenamiento o la purificación como, por ejemplo, la purificación por destilación.

Por ello, es objeto de la presente invención el uso de al menos un compuesto de fósforo para la estabilización de diésteres de ácido dicarbónico contra reacciones de degradación química y/o térmica.

En el caso de los diésteres de ácido dicarbónico, se trata preferentemente de compuestos de la fórmula general (I)



40 en la que

R¹ y R² representan, de modo independiente entre sí, alquilo C₁-C₈ de cadena lineal o ramificada, cicloalquilo, alqueno C₂-C₈, alquino C₂-C₈ o bencilo, que en cada caso están eventualmente mono- a polisustituidos, igual o diferente, con halógeno; nitro; ciano; alcoxi C₁-C₆; dialquilamino; o fenilo, que está eventualmente mono- a polisustituido, igual o diferente, con halógeno; nitro; ciano; alquilo; halogenalquilo; alcoxi; halogenalcoxi; acilo; aciloxi; alcoxycarbonilo; carboxilo,

con preferencia

R¹ y R² representan, de modo independiente entre sí, alquilo C₁-C₈ de cadena lineal o ramificada, alqueno C₂-C₈

o bencilo,

con preferencia especial,

R¹ y R² representan, de modo independiente entre sí, alquilo C₁–C₅ de cadena lineal o ramificada, alqueno C₃ o bencilo,

5 y con preferencia muy especial,

R¹ y R² representan, de modo independiente entre sí, metilo, etilo, isopropilo, terc.–butilo, terc.–amilo, alilo o bencilo.

En el caso de los estabilizantes, se trata de compuestos de fósforo de la serie de los óxidos de fósforo y los ácidos de fósforo–oxígeno y sus derivados.

10 A modo de ejemplo, se han de mencionar como ácidos de fósforo–oxígeno: ácidos orto y meta de las fórmulas generales H₃PO_n y HPO_{n-1} con n = 2, 3, 4 y 5, diácidos de la fórmula general H₄P₂O_n con n = 4, 5, 6, 7 y 8, así como ácidos polifosfóricos de la fórmula general H_{n+2}P_nO_{3n+1} con n = 3–15 000.

15 Como derivados de los ácidos de fósforo–oxígeno, se han de mencionar en especial sus sales y sus ésteres. Como ejemplos de ésteres, se han de mencionar ésteres de mono–, di– y tri–alquilo, ésteres de mono–, di– y tri–alqueno, ésteres de mono–, di– y tri–arilo, así como ésteres con derivados de azúcar o glicerina. En el caso de los radicales alquilo en los ésteres de mono–, di– y tri–alquilo mencionados, se trata, por ejemplo, de radicales metilo, etilo, n–propilo, iso–propilo, n–butilo, sec–butilo, terc–butilo. Los ésteres también pueden estar presentes como sales, por ejemplo, sales alcalinas o alcalinotérreas tales como sales de sodio, de potasio, de magnesio o de calcio.

20 Como otros derivados de los ácidos de fósforo–oxígeno, se han de mencionar compuestos que contienen, además, al menos un enlace de fósforo–carbono. Los ejemplos de compuestos que contienen fósforo–carbono de este tipo son derivados de los ácidos fosfónicos, ácidos fosfonosos o ácidos fosfínicos y sus ésteres. Como ejemplos de ésteres se han de mencionar ésteres de mono–, di– y tri–alquilo, ésteres de mono–, di– y tri–alqueno, ésteres de mono–, di– y tri–arilo, así como ésteres con derivados de azúcares o glicerina. En el caso de los radicales alquilo en los Mono–, di– y tri–alquilo mencionados, se trata, por ejemplo, de radicales metilo, etilo, n–propilo, iso–propilo, n–butilo, sec–butilo, terc–butilo. Los ésteres también pueden estar presentes como sales, por ejemplo, sales alcalinas o alcalinotérreas tales como sales de sodio, de potasio, de magnesio o de calcio.

30 Con preferencia muy especial, como compuestos de fósforo son pentóxido de fósforo (P₂O₅), ácido hipofosforoso (H₃PO₂), ácido fosforoso (H₃PO₃), ácido fosfórico acuoso o cristalino (H₃PO₄), ácido pirofosfórico, ácido metafosfórico, ácidos polifosfóricos, fosfato de dimetilo, fosfato de trimetilo, fosfatos tales como hidrógeno–fosfato de sodio o hidrógeno–fosfato de amonio, fosfato de oleilo, ácido fítico, fosforilcolina, ácido adenosin–3'–monofosfórico, ácido 2–fosfonobutan–1,2,4–tricarboxílico, ácido amino–trismetilen–fosfónico, ácido dietilentriamin–pentametilen–fosfónico o intercambiadores iónicos con contenido de ácido fosfónico, tal como se conocen, por ejemplo, del documento WO 200001458 o del documento EP-A 355007.

35 Los compuestos de fósforo se pueden usar, en este caso, como sustancias puras o como soluciones acuosas o alcohólicas. Asimismo se pueden disolver previamente los compuestos en pirocarbonatos u otros disolventes apropiados. Los compuestos de fósforo también se pueden inmovilizar sobre superficies, por ejemplo, superficies de vidrio.

40 Además, de hecho también se pueden usar in situ los distintos compuestos reactivos de fósforo–halógeno, que ya hidrolizan en presencia de algunas pocas cantidades de agua en los compuestos de fósforo antes mencionados. Los ejemplos de ellos son tricloruro de fósforo o cloruro de fosforilo.

Los estabilizantes mencionados se usan en una cantidad de 0,01 a 3 000 ppm, con preferencia, en una cantidad de 0,1 a 3000 ppm, con preferencia especial, en una cantidad de 0,1 a 2000 ppm respecto de los diésteres de ácido dicarbónico o su mezcla.

45 Mediante el uso siguiente, resulta la estabilización de diésteres de ácido dicarbónico en general contra reacciones de degradación térmica o química. Estas reacciones de degradación se producen, por ejemplo, durante el almacenamiento.

50 Los diésteres de ácido dicarbónico estabilizados según la invención se caracterizan por una estabilidad en almacenamiento mejorada. De esta manera, los diésteres de ácido dicarbónico estabilizados de esta manera se pueden almacenar durante varios meses a temperatura ambiente, sin que se observe una descomposición de los diésteres de ácido dicarbónico.

Otro objeto de la presente invención son mezclas que contienen uno o varios diésteres de ácido dicarbónico de la fórmula (I) antes mencionada y uno o varios de los anteriores compuestos de fósforo descritos en general y con preferencia en una cantidad de 0,01 a 3 000 ppm, con preferencia en una cantidad de 0,1 a 3000 ppm, con preferencia especial, en una cantidad de 0,1 a 2000 ppm, referido a los diésteres de ácido dicarbónico o su mezcla.

5 Se prefieren muy en especial las mezclas de al menos un diéster de ácido dicarbónico de la fórmula (I), en especial de bicarbonato de dimetilo y/o bicarbonato de dietilo con uno o varios compuestos de fósforo de la serie de P_2O_5 , H_3PO_2 , H_3PO_3 , H_3PO_4 acuoso o cristalino, ácido pirofosfórico, ácido metafosfórico, ácidos polifosfóricos, fosfato de dimetilo, fosfato de trimetilo, fosfatos tales como hidrógeno-fosfatos de sodio o hidrógeno-fosfatos de amonio, fosfato de oleilo, ácido fítico, fosforilcolina, ácido adenosin-3'-monofosfórico, ácido 2-fosfonobutan-1,2,4-tricarboxílico, ácido amino-trimetilen-fosfónico, ácido dietilentriamin-pentameten-fosfónico, tricloruro de fósforo, cloruro de fosforilo o cambiadores iónicos con contenido de grupos ácido fosfónico.

Las mezclas según la invención se pueden almacenar durante un período de varios meses, sin que se produzca una descomposición de los diésteres de ácido dicarbónico allí contenidos.

10 Las mezclas según la invención son apropiadas de forma excelente para la conservación de alimentos y en especial bebidas contra la infestación y/o descomposición por microorganismos tales como, por ejemplo, bacterias, hongos o levaduras.

Asimismo, también es objeto de la presente invención el uso de las mezclas según la invención para la conservación de alimentos y bebidas.

15 Los diésteres de ácido dicarbónico estabilizados según la invención son apropiados, por ejemplo, de manera excelente como germicidas en frío para bebidas gaseosas o carbonatadas tales como refrescos, bebidas vitamínicas, bebidas de jugos de fruta, bebidas de té, bebidas de vino con alcohol o libres de alcohol, ponches de frutas o algunas cervezas. Usualmente, se añaden los diésteres de ácido dicarbónico en cantidades de entre 10 y 250 ppm cercano al envasado de las bebidas. La mezcla en las bebidas se realiza en este caso con bombas dosificadoras especiales. Los diésteres de ácido dicarbónico actúan aquí controlando una serie de microorganismos como levaduras fermentativas, mohos o bacterias fermentativas. A modo de ejemplo, se han de mencionar aquí *Saccharomyces cerevisiae*, *Mycoderma*, *Brettanomyces* spp, *Lactobacillus brevis*, *Lactobacillus buchneri* y muchos más.

25 Las reacciones de degradación térmica de diésteres de ácido dicarbónico aparecen además en especial también en la elaboración o la destilación de diésteres de ácido dicarbónico, tal como se llevan a cabo, por ejemplo, en el marco del procedimiento de preparación de diésteres de ácido dicarbónico. Con el uso de compuestos de fósforo según la invención resulta la destilación de diésteres de ácido dicarbónico con menores pérdidas y mayor pureza.

30 Otro objeto de la presente invención es, por ello, un procedimiento para la purificación por destilación de diésteres de ácido dicarbónico, cuando se mezclan uno o varios diésteres de ácido dicarbónico de la fórmula (I) antes indicada con uno o varios de los compuestos de fósforo anteriores descritos en general y con preferencia, en una cantidad de 0,01 a 3 000 ppm referido a diésteres de ácido dicarbónico o su mezcla y luego se destila la mezcla a una presión de 5 a 100 mbar, con preferencia 10-70 mbar y a una temperatura de entre 30 y 120 °C, con preferencia, de entre 40 y 90 °C. Para la destilación, se tienen en cuenta las columnas de destilación usuales en la técnica.

Los rendimientos de diésteres de ácido dicarbónico en la destilación son usualmente de >99%.

35 Los siguientes ejemplos deben aclarar el objeto de la invención, pero sin limitarlos.

Ejemplo 1

Según los datos en las tablas 1 - 6, se pesaron cantidades definidas de un diéster de ácido dicarbónico de alta pureza determinado y los aditivos indicados en cada caso en un matraz redondo de 10 ml con agitador magnético. Las cantidades precisas de aditivos usadas en cada caso se han de extraer asimismo de las tablas.

40 El matraz redondo se cerró herméticamente con un septo. En este septo, se hallaba un orificio, en el que estaba sujeta una manguera de teflón que se introdujo en una bureta de 50 ml colocada de forma vertical, llena con aceite de silicona, calibrada en 0,1 ml. En una escala de la bureta, se pudo leer la cantidad del dióxido de carbono producido por la descomposición del diéster de ácido dicarbónico. El matraz se colocó rápidamente en un baño de aceite temperado de forma constante, tal como se indica en las tablas 1 - 6 para el correspondiente ensayo (agitado a 500 rpm). La profundidad de inmersión del matraz era de 2,0 cm.

Después del tiempo indicado en cada caso, por lo general, después de 1, 2, 5, 10 y 15 minutos, se leyó el volumen de gas. El volumen de gas es una magnitud para el grado de descomposición de los diésteres de ácido dicarbónico en CO_2 . Refleja así inversamente el grado de estabilización mediante los aditivos ensayados.

50 En la mayoría de los casos, se repitieron los ensayos, a fin de asegurar la reproducibilidad. La reproducibilidad significativa se indicó en cada caso.

Los resultados se deben extraer de las tablas. El pirocarbonato de alta pureza liberó poco dióxido de carbono en el tiempo observado, pero ya en contacto con pocas cantidades de gel de sílice, dióxido de manganeso o incluso sólo superficies ásperas como vidrio rayado, la descomposición se aceleró drásticamente. Bajas cantidades de estabilizantes alcanzan para reducir efectivamente la descomposición.

ES 2 391 304 T3

Cuanto menos productos de descomposición gaseosos produzcan diésteres de ácido dicarbónico bajo carga de temperatura, tanto más favorable será la destilación al vacío.

Dicarbonato de dietilo, 5000 ppm de adición de estabilizante (no según la invención)

Temperatura [°C] bicarbonato de dietilo	130	130	130	130	130	130	130
Cantidad [g]	1	1	1	1	1	1	1
Adición	sin	gel de sílice	gel de sílice	gel de sílice	gel de sílice	gel de sílice	gel de sílice
Cantidad [mg]		10	10	10	10	10	10
Adición estabilizante	sin	sin	Al ₂ (SO ₄) ₃ *18H ₂ O	H ₃ PO ₄ crist.	H ₃ PO ₄ al 85%	sulfito de sodio	4-hidroxibenzoato de Na
Cantidad [mg]			5	5	5	5	5
Producción de gas [ml]							
Minutos 1	0,5	2,5	1,7	1,5	1,8	3,0	1,0
Minutos 2	1,0	7,2	4,9	3,9	3,4	8,9	3,7
Minutos 5	1,2	28,9	13,6	8,6	7,5	29,5	19,0
Minutos 10	1,3	46,3	18,4	10,0	10,8	46,7	35,0
Minutos 15	1,3	50,0	21,2	12,4	13,0	50,0	48,5

5 Dicarbonato de dimetilo, 20 000 ppm de adición de estabilizante (no según la invención)

Temperatura [°C]	100	100	100	100
Dicarbonato de dimetilo	1	1	1	1
Cantidad [g]				
Adición	sin	gel de sílice	gel de sílice	gel de sílice
Cantidad [mg]		10	10	10
Adición de estabilizante	sin	sin	H ₃ PO ₄ crist.	H ₃ PO ₄ al 85%
Cantidad [mg]			20	20
Producción de gas [ml]				
Minutos 1	0,5	1,3	0,7	0,1
Minutos 2	1,4	3,9	1,7	0,3
Minutos 5	3,3	20,1	4,5	2,3
Minutos 10	5,7	49,0	10,8	9,6
Minutos 15	8,8	50,0	16,7	14,4

Tabla 3

Dicarbonato de dimetilo, 1670 ppm de adición de estabilizante

Temperatura [°C]	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Dicarbonato de dimetilo Cantidad [g]	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Adición Cantidad [mg]	sin	gel de sílice 10	gel de sílice 10	gel de sílice 10	gel de sílice 10	gel de sílice 10	gel de sílice 10	gel de sílice 10	gel de sílice 10
Adición de estabilizante Cantidad [mg]	sin	sin	agua 5	ácido bórico 5	Al ₂ (SO ₄) ₃ * 18H ₂ O 5	H ₃ PO ₄ crist. 5	H ₃ PO ₄ al 85% 5	B ₂ O ₃ 5	Ácido fítico 5
Producción de gas [ml]									
Minutos 1	0,1	1,0	2,4	0,2	1,5	0,1	0,1	0,4	1,7
Minutos 2	0,2	3,4	8,0	1,4	5,5	0,2	0,4	2,1	4,7
Minutos 5	0,6	20,3	26,8	7,8	31,5	0,9	0,9	9,8	11,0
Minutos 10	0,8	46,1	50,0	18,5	40,6	1,5	1,2	22,6	16,3
Minutos 15	1,3	50,0	50,0	34,1	50,0	2,3	1,6	32,9	19,9

Temperatura [°C]	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Dicarbonato de dimetilo Cantidad [g]	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Adición Cantidad [mg]	gel de sílice 10	gel de sílice 10	gel de sílice 10	gel de sílice 10	gel de sílice 10	gel de sílice 10	gel de sílice 10	gel de sílice 10	gel de sílice 10
Adición de estabilizante Cantidad [mg]	pentóxido de fósforo 5	NaH ₂ PO ₄ · H ₂ O 5	hidrógeno-fosfato disódico 5	cloruro de fosforil-colina de Ca 5	sal sódica de 2-fosfonobutan-1,2,4-tricarboxílico 5	ácido 2-fosfonobutan-1,2,4-tricarboxílico en H ₂ O al 50% 5	fosfato de oleílo (mezcla de mono- y diéster) 5	hidrógeno-fosfato de diamonio 5	ácido fosforoso + ácido pirofosfórico 2,5 + 2,5
Producción de gas [ml]									
Minutos 1	1,1	1,4	0,5	0,9	1,0	0,9	1,4	0,9	0,2
Minutos 2	3,1	4,4	1,9	3,2	3,5	3,2	3,7	3,2	0,5
Minutos 5	4,9	18,2	12,4	16,7	12,1	6,9	9,7	12,6	1,3
Minutos 10	5,7			30,3	28,8	7,9	15,0	26,1	2,0
Minutos 15	6,1			40,3	45,1	9,5	19,1	36,2	3,2

(continuación)

Temperatura [°C]	100	100	100	100	100	100	100	100
Dicarbonato de dimetilo Cantidad [g]	3	3	3	3	3	3	3	3
Adición Cantidad [mg]	gel de sílice 10	gel de sílice 10	gel de sílice 10	gel de sílice 10	gel de sílice 10	gel de sílice 10	gel de sílice 10	gel de sílice 10
Adición de estabilizante Cantidad [mg]	fosfato de dimetilo 5	fosfato de trimetilo 5	ácido pirofosfórico 5	ácido fosforoso 5	H ₃ PO ₂ en H ₂ O al 50% 5	ácido aminotrismetileno-fosfónico en H ₂ O al 50% 5	ácido dietilenti-amin-pentametileno-fosfónico en H ₂ O al 35% y HCl al 15% 5	PCl ₃ 5
Producción de gas [ml]								
Minutos 1	0,2	0,3	0,3	0,3	0,1	1,2	0,6	0,9
Minutos 2	0,9	1,4	1,0	0,9	0,3	4,3	1,5	1,9
Minutos 5	2,4	8,0	1,6	2,0	1,2	10,8	2,6	2,8
Minutos 10			1,9	3,4	4,6	16,8	3,5	3,5
Minutos 15			2,4	4,9	26,1	21,4	4,5	4,3

Tabla 4

Temperatura [°C]	100	100	100	100	100	100	100	100
Dicarbonato de dimetilo Cantidad [g]	3	3	3	3	3	3	3	3
Adición Cantidad [mg]	sin	dióxido de mangane- so 10	dióxido de mangane- so 10	dióxido de mangane- so 10	dióxido de mangane- so 10	dióxido de mangane- so 10	dióxido de mangane- so 10	dióxido de mangane- so 10
Adición de estabilizante Cantidad [mg]	sin	sin	H ₃ PO ₄ crist. 5	H ₃ PO ₄ al 85% 5	pentóxido de fósforo 5	ácido 2-fosfono-butan-1,2,4-tricarboxílico en H ₂ O al 50% 5	ácido dietilenti-pentametileno-fosfónico en H ₂ O al 35% y HCl al 15% 5	agua 5
Producción de gas [ml]								
Minutos 1	0,1	3,8	0,2	1,0	0,6	1,4	1,5	7,1
Minutos 2	0,2	9,3	0,8	2,1	1,5	3,9	3,1	26,4
Minutos 5	0,6	21,7	1,4	3,9	2,5	8,2	6,8	35,4
Minutos 10	0,8	31,3	1,8	5,4	2,9	11,4	9,7	46,1
Minutos 15	1,3	41,5	2,3	6,4	3,4	12,9	12,1	50,0

Tabla 5

Dicarbonato de dimetilo, 1670 ppm de adición de estabilizante			
Temperatura [°C]	100	100	100
Dicarbonato de dimetilo Cantidad [g]	3	3	3
Adición	sin	superficie del matraz dentro fuertemente rayada	superficie del matraz dentro fuertemente rayada
Adición de estabilizante Cantidad [mg]	sin	sin	H ₃ PO ₄ al 85% 5
Producción de gas [ml]			
Minutos 1	0,1	4,0	1,7
Minutos 2	0,2	6,0	2,6
Minutos 5	0,6	7,6	3,4
Minutos 10	0,8	10,0	4,8
Minutos 15	1,3	11,0	5,5

Tabla 6

Dicarbonato de dimetilo, <1000 ppm de adición de estabilizante				
Temperatura [°C]	100	100	100	100
Dicarbonato de dimetilo Cantidad [g]	3	3	3	3
Adición	gel de sílice	gel de sílice	gel de sílice	gel de sílice
Cantidad [mg]	10	10	10	10
Adición de estabilizante	5 ppm de H ₃ PO ₄ al 85%	10 ppm de H ₃ PO ₄ al 85%	50 ppm de H ₃ PO ₄ al 85%	100 ppm de H ₃ PO ₄ al 85%
Producción de gas [ml]				
Minutos 1	1,5	0,7	1,1	1,3
Minutos 2	4,0	1,9	2,2	2,6
Minutos 5	14,3	6,8	5,3	4,9
Minutos 10	32,2	25,0	8,2	6,5
Minutos 15		39,9	10,9	7,1

5 Ejemplo 2

El bicarbonato de dimetilo se almacenó a temperatura ambiente. Como magnitud para la descomposición, se determinó el contenido de carbonato de dimetilo por GC. Sin adición de un agente estabilizante, el contenido de carbonato de dimetilo de la muestra después de 3 meses era de 1090 ppm.

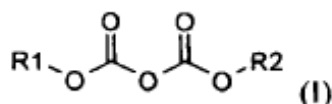
10 El ensayo se repitió, sin embargo, se añadieron aproximadamente 5 ppm de ácido fosfórico. La serie de ensayos se realizó con 10 muestras distintas. El contenido de carbonato de dimetilo era en este caso después de 3 meses en promedio de sólo 210 ppm.

REIVINDICACIONES

1. Uso de al menos un compuesto de fósforo de la serie de óxidos de fósforo, ácidos de fósforo-oxígeno y sus derivados en una cantidad de 0,01 a 3000 ppm respecto de diésteres de ácido dicarbónico o sus mezclas para la estabilización de diésteres de ácido dicarbónico contra reacciones de degradación química y térmica.

5 2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** en el caso de los ácidos orto y meta de las fórmulas generales H_3PO_n y HPO_{n-1} con $n = 2, 3, 4$ y 5, diácidos de la fórmula general $H_4P_2O_n$ con $n = 4, 5, 6, 7$ y 8, así como ácidos polifosfóricos de la fórmula general $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ con $n = 3-15\ 000$.

3. Uso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado porque** en el caso de los diésteres de ácido dicarbónico se trata compuestos de la fórmula general



10

en la que

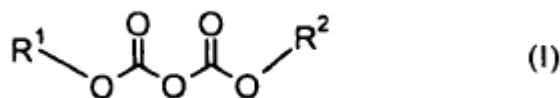
R^1 y R^2 representan, de modo independiente entre sí, alquilo C_1-C_8 de cadena lineal o ramificada, cicloalquilo, alqueno C_2-C_8 , alquino C_2-C_8 o bencilo,

15 que en cada caso está eventualmente mono- a polisustituido, igual o diferente, por halógeno; nitro; ciano; alcoxi C_1-C_6 ; dialquilamino; o para fenilo, que está eventualmente mono- a polisustituido, igual o diferente, por halógeno; nitro; ciano; alquilo; halogenalquilo; alcoxi; halogenalcoxi; acilo; aciloxi; alcoxycarbonilo; carboxilo.

4. Uso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** en el caso de los diésteres de ácido dicarbónico se trata de éster dimetilico de ácido dicarbónico o éster dietílico de ácido dicarbónico.

20 5. Uso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** se trata de la estabilización contra reacciones de degradación en la elaboración, extracción, destilación o almacenamiento.

6. Mezclas que contienen uno o varios diésteres de ácido dicarbónico de la fórmula general



en la que

25 R^1 y R^2 representa, de modo independiente entre sí, alquilo C_1-C_8 de cadena lineal o ramificada, cicloalquilo, alqueno C_2-C_8 , alquino C_2-C_8 o bencilo, que en cada caso están eventualmente mono- a polisustituidos, igual o diferente, por halógeno; nitro; ciano; alcoxi C_1-C_6 ; dialquilamino; o fenilo, que está eventualmente mono- a polisustituido, igual o diferente, por halógeno; nitro; ciano; alquilo; halogenalquilo; alcoxi; halogenalcoxi; acilo; aciloxi; alcoxycarbonilo; carboxilo, y uno o varios compuestos de fósforo de la serie de los óxidos de fósforo, ácidos de fósforo-oxígeno y sus derivados en una cantidad de 0,01 a 3000 ppm respecto

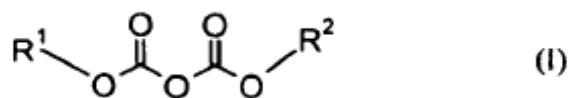
30 de diésteres de ácido dicarbónico o su mezcla.

7. Mezcla de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizada porque** contiene al menos un compuesto de la serie de dicarbonato de dimetilo y bicarbonato de dietilo y al menos un compuesto de fósforo de la serie de P_2O_5 , H_3PO_2 , H_3PO_3 , H_3PO_4 acuoso o cristalino, ácido pirofosfórico, ácido metafosfórico, ácidos polifosfóricos, fosfato de dimetilo, fosfato de trimetilo, fosfatos tales como hidrógeno-fosfatos de sodio o hidrógeno-fosfatos de amonio, fosfato de oleilo, ácido fítico, fosforilcolina, ácido adenosin-3'-monofosfórico, ácido 2-fosfonobutan-1,2,4-tricarboxílico, ácido amino-trimetilen-fosfónico, ácido dietilentriamin-pentametilen-fosfónico, tricloruro de fósforo, cloruro de fosforilo o intercambiadores iónicos que contienen grupos de ácido fosfónico.

35

8. Uso de una mezcla de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 6 a 7 para la conservación de alimentos, bebidas y materiales.

40 9. Procedimiento para la purificación por destilación de diésteres de ácido dicarbónico, **caracterizado porque** se mezclan uno o varios diésteres de ácido dicarbónico de la fórmula general



en la que

5 R¹ y R² representan, de modo independiente entre sí, alquilo C₁-C₈ de cadena lineal o ramificada, cicloalquilo, alquenilo C₂-C₈, alquinilo C₂-C₈ o bencilo, que en cada caso están eventualmente mono- a polisustituidos, igual o diferente, con halógeno; nitro; ciano; alcoxi C₁-C₆; dialquilamino; o fenilo, que está eventualmente mono- a polisustituido, igual o diferente, con halógeno; nitro; ciano; alquilo; halogenalquilo; alcoxi; halogenalcoxi; acilo; aciloxi; alcoxicarbonilo; carboxilo;

10 con uno o varios compuestos de fósforo de la serie de óxidos de fósforo, ácidos de fósforo-oxígeno y sus derivados en una cantidad de 0,01 a 3000 ppm, respecto de diésteres de ácido dicarbónico o su mezcla y luego se destila la mezcla.

10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado porque** se destila a una presión de 5 a 100 mbar y una temperatura de entre 30 y 120 °C.