

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 877**

51 Int. Cl.:

C07C 68/08 (2006.01)

A23L 2/44 (2006.01)

A23L 3/3463 (2006.01)

A23L 3/3499 (2006.01)

A23L 3/358 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07724925 .8**

96 Fecha de presentación: **07.05.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2024318**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.02.2009**

54 Título: **Estabilización de diésteres de ácido dicarbónico por sólidos finamente divididos**

30 Prioridad:

18.05.2006 DE 102006023243

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

14.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

14.12.2012

73 Titular/es:

**LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
51369 Leverkusen , DE**

72 Inventor/es:

**KAULEN, JOHANNES y
VOGL, ERASMUS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 392 877 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 por sólidos finamente divididos

La presente invención se refiere a mezclas que contienen diésteres de ácido dicarbónico y sólidos finamente divididos, así como al uso de estas mezclas para la conservación de materiales industriales y alimentos.

5 Los diésteres de ácido dicarbónico se usan, entre otras cosas, para la conservación de alimentos, como constituyentes 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.

10 Se sabe que la estabilidad de los diésteres de ácido dicarbónico a temperatura ambiente y especialmente a elevada temperatura puede ser relativamente baja. Por tanto, especialmente durante la purificación, por ejemplo, una purificación por destilación, o durante un almacenamiento prolongado puede producirse la 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 generalmente más rápido cuantas más impurezas
15 contengan. Por tanto, es muy deseable una alta pureza, así como una estabilización de diésteres de ácido dicarbónico.

Por el estado de la técnica ya se conocen procedimientos para mejorar la estabilidad térmica de diésteres de ácido dicarbónico. Así, por ejemplo, se propone estabilizar ésteres dialquílicos de ácido dicarbónico mediante la adición de sulfatos metálicos (véase el documento JP-A 48-4016). Sin embargo, a este respecto es desventajoso que estos sulfatos metálicos sean de poco a difícilmente miscibles con los ésteres dialquílicos de ácido dicarbónico.
20

Además, se sabe estabilizar ésteres dialquílicos de ácido dicarbónico mediante la adición de compuestos de boro (véase el documento JP-A 46-37810). Sin embargo, a este respecto también es desventajosa, entre otras cosas, la mala miscibilidad con los ésteres dialquílicos de ácido dicarbónico.

25 Además, se han propuesto compuestos de carbonilo, así como compuestos de carbonilo heteroanálogos, como aditivos que aumentan la estabilidad durante el almacenamiento para disoluciones de ésteres dialquílicos de ácido dicarbónico en disolventes inertes a ésteres dialquílicos de ácido dicarbónico (véase el documento DE-A 3231397). No obstante, los efectos estabilizantes sólo pueden alcanzarse con cantidades de aditivos porcentualmente relativamente grandes.

30 Por tanto, existía la necesidad de estabilizadores que fueran adecuados para proteger diésteres de ácido dicarbónico todavía más eficazmente contra la descomposición térmica.

Se ha encontrado ahora sorprendentemente que los diésteres de ácido dicarbónico pueden estabilizarse muy eficientemente mediante la adición de determinados sólidos finamente divididos (insolubles en diésteres de ácido dicarbónico) contra reacciones de degradación térmica y/o química que pueden producirse, por ejemplo, durante el almacenamiento o la purificación por destilación.

35 Son objeto de la presente invención mezclas que contienen uno o varios diésteres de ácido dicarbónico de la serie de dicarbonato de dimetilo y dicarbonato de dietilo y B_2O_3 , con un tamaño de grano determinado por tamizado de $\leq 32 \mu m$ en una cantidad de en general 0,01 a 100.000 ppm, preferiblemente de 0,1 a 10.000 ppm, con especial preferencia de 0,1 a 3000 ppm y de manera muy especialmente preferida de 0,1 a 1000 ppm, referidas a los diésteres de ácido dicarbónico o su mezcla.

40 Pueden obtenerse partículas de dimensiones adecuadas por molienda del sólido hasta el tamaño de grano deseado y posterior tamizado fraccionado, usándose tamices con las aberturas de malla correspondientes de $\leq 32 \mu m$. En el caso de los tamices se trata, por ejemplo, de tamices de análisis de la empresa Retsch (según ISO 565 / DIN 3310-1).

45 Los sólidos preferidos y especialmente preferidos mencionados en general pueden molerse al tamaño de grano deseado con los aparatos que normalmente se usan para trituración, por ejemplo, en un molino de bolas o un mortero.

Los sólidos finamente divididos pueden usarse directamente después de la trituración o pueden suspenderse previamente de forma adecuada. Para la suspensión son adecuados, por ejemplo, diésteres de ácido dicarbónico, alcoholes o agua.

50 Los sólidos finamente divididos también pueden usarse inmovilizados sobre superficies. Como matrices son

adecuadas para esto, por ejemplo, carbón activo o materiales de soporte silícicos. Igualmente adecuadas como matrices para la inmovilización son polímeros orgánicos como, por ejemplo, polietileno, polipropileno, poliéster, poliestireno o policarbonato.

5 Los diésteres de ácido dicarbónico estabilizados según la invención destacan por una estabilidad mejorada durante el almacenamiento. Por tanto, los diésteres de ácido dicarbónico así estabilizados pueden almacenarse durante varios meses a temperatura ambiente sin que se observe una descomposición de los diésteres de ácido dicarbónico.

Las mezclas según la invención pueden almacenarse durante un periodo de tiempo de varios meses sin que se produzca una descomposición de los diésteres de ácido dicarbónico contenidos en ellas.

10 Las mezclas según la invención son notablemente adecuadas para la protección y para la conservación de materiales industriales y alimentos y especialmente bebidas contra la infestación y/o la descomposición por microorganismos como, por ejemplo, bacterias, hongos o levaduras. También es objeto de la presente invención el uso de las mezclas según la invención para la protección de materiales industriales y para la conservación de alimentos y bebidas.

15 Los diésteres de ácido dicarbónico estabilizados según la invención son notablemente adecuados, por ejemplo, como desinfectantes en frío para bebidas sin gas o carbonatadas como refrescos, bebidas vitamínicas, bebidas de zumos de fruta, bebidas de té, bebidas de vino alcohólicas o sin alcohol, zumos con agua mineral o algunas cervezas. Normalmente, los diésteres de ácido dicarbónico se añaden para esto en cantidades entre 10 y 250 ppm poco antes del llenado de las bebidas. A este respecto, la mezcla a las bebidas se realiza con bombas de dosificación especiales. A este respecto, los diésteres de ácido dicarbónico actúan de forma controlada sobre una serie de microorganismos como levaduras fermentativas, mohos o bacterias fermentativas. A modo de ejemplo son de mencionar aquí, por ejemplo, *Saccharomyces cerevisiae*, *Mycoderma*, *Brettanomyces spp*, *Lactobacillus brevis*, *Lactobacillus buchneri* y muchas otras.

25 Los diésteres de ácido dicarbónico estabilizados según la invención también son además adecuados para la protección de materiales industriales contra la infestación y destrucción por microorganismos no deseados.

30 Por materiales industriales debe entenderse en el presente contexto materiales inertes que han sido preparados para el uso en la técnica. A modo de ejemplo, en el caso de los materiales industriales se trata de adhesivos, colas, papel y cartón, productos textiles, cuero, madera, materias derivadas de la madera, materiales compuestos de la madera, pinturas y artículos de plástico, lubricantes de refrigeración y otros materiales que pueden ser infestados o descompuestos por microorganismos. Además, por materiales industriales también debe entenderse en el marco de la presente invención partes de plantas de producción, por ejemplo, circuitos de agua de refrigeración que pueden dañarse mediante la multiplicación de microorganismos. Los materiales industriales que deben protegerse preferiblemente son adhesivos, colas, papeles y cartones, cuero, madera, materias derivadas de la madera, materiales compuestos de la madera, pinturas, artículos de plástico, lubricantes de refrigeración y líquidos transmisores de calor.

35 Los diésteres de ácido dicarbónico de fórmula general (I) estabilizados según la invención son especialmente adecuados para la protección de madera, materias derivadas de la madera, materiales compuestos de la madera, plásticos, lubricantes de refrigeración, dispersiones orgánicas o inorgánicas acuosas y/o que contienen disolvente y sistemas de recubrimiento como pinturas, barnices o decapados antes de la infestación por microorganismos.

40 Como microorganismos que una degradación o una modificación de los materiales industriales se mencionan. Los diésteres de ácido dicarbónico estabilizados según la invención actúan preferiblemente contra levaduras, bacterias y hongos.

Son de mencionar, por ejemplo, microorganismos del siguiente género:

Acetobacter pasteurianus,

45 *Aspergillus* como *Aspergillus niger*,

Candida krusei,

Chaetomium, como *Chaetomium globosum*,

Escherichia como *Escherichia coli*,

Penicillium como *Penicillium glaucum*,

Pseudomonas como *Pseudomonas aeruginosa*,

Rhodotorula como *Rhodotorula rubra*,

Saccharomyces como *Saccharomyces cerevisiae*

Staphylococcus como *Staphylococcus aureus*.

5 Además, las reacciones de degradación térmica de diésteres de ácido dicarbónico también se producen especialmente en la destilación de diésteres de ácido dicarbónico como se realiza, por ejemplo, en el marco del procedimiento de preparación para diésteres de ácido dicarbónico. Mediante el uso según la invención de estabilizadores finamente divididos se consigue destilar diésteres de ácido dicarbónico con menores pérdidas y con mayor pureza.

10 **Ejemplos**

Conforme a los datos en las Tablas 1 – 3, cantidades respectivamente definidas de un determinado diéster de ácido dicarbónico de alta pureza y los aditivos sólidos respectivamente especificados se pesaron en un matraz redondo de 1 ml con agitador magnético. Las cantidades exactas de los aditivos respectivamente usados también se extraen de las tablas.

15 Los sólidos se usaron o bien directamente (brutos) o bien previamente se molieron finamente con un mortero (finos). En estos experimentos no se determinó más detalladamente la reducción conseguida del tamaño de partícula. Por el contrario, para la determinación exacta del tamaño de partícula se usaron tamices con tamaños de malla definidos (32 µm, 80 µm, 200 µm). Empezando el tamizado con la abertura de malla más pequeña, así pudieron tamizarse fracciones de tamaños de grano como se especifica en la Tabla 1 a partir del agente de estabilización finamente triturado previamente.

20 El matraz redondo se cerró fuertemente con un tapón. En este tapón se encontraba una abertura en la que se fijó un tubo flexible de teflón por el que se pasó una bureta de 50 ml llena de aceite de silicona vertical calibrada a 0,1 ml. En la escala de la bureta pudo leerse la cantidad de dióxido de carbono desprendido por la descomposición del diéster de ácido dicarbónico. El matraz se bajó rápidamente a un baño de aceite acondicionado a una temperatura constante especificado como en las Tablas 1 - 3 para el experimento respectivo (agitado con 500 rpm). La profundidad de inmersión del matraz ascendió a 2,0 cm.

25 Después del tiempo respectivamente especificado, generalmente después de 1, 2, 5, 10 y 15 minutos, se leyó el volumen de gas. El volumen de gas es una media del grado de descomposición del diéster de ácido dicarbónico. Por tanto, refleja inversamente el grado de estabilización por los aditivos probados.

30 Los resultados se extraen de las tablas adjuntas. El diéster de ácido dicarbónico de alta pureza liberó poco dióxido de carbono en el tiempo observado, pero la descomposición se aceleró drásticamente ya en contacto con bajas cantidades de gel de sílice. Cuanto más finamente dividido esté el estabilizador, mayor será la acción estabilizante.

Tabla 1

Dicarbonato de dietilo, 5000 ppm de adición de estabilizador de sólido						
Temperatura [°C]	130	130	130	130	130	130
Cantidad de dicarbonato de dietilo [g]	1	1	1	1	1	1
Adición	sin	Gel de sílice	Gel de sílice	Gel de sílice	Gel de sílice	Gel de sílice
Cantidad [mg]		10	10	10	10	10
Adición de sólido	sin	sin	B ₂ O ₃	B ₂ O ₃	B ₂ O ₃	B ₂ O ₃
Cantidad [mg]			5	5	5	5
Tamaño de partícula [µm]			< 32 µm	32 - 80 µm	80 - 200 µm	> 1.000 µm

Dicarbonato de dietilo, 5000 ppm de adición de estabilizador de sólido						
Desprendimiento de gas [μm]						
Minutos 1	0,5	2,5	0,9	1,9	2,4	1,7
Minutos 2	1,0	7,2	2,0	3,8	4,3	5,1
Minutos 5	1,2	28,9	3,1	6,0	7,4	11,1
Minutos 10	1,3	46,3	4,9	8,1	10,0	22,3
Minutos 15	1,3	50,0	6,9	10,1	12,1	32,0

Tabla 2

Dicarbonato de dimetilo, 6670 ppm de adición de estabilizador de sólido						
Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]	100	100	100	100	100	100
Cantidad de dicarbonato de dimetilo [g]	3	3	3	3	3	3
Adición	sin	Gel de sílice	Gel de sílice	Gel de sílice	Gel de sílice	Gel de sílice
Cantidad [mg]		10	10	10	10	10
Adición de sólido	sin	sin	Ácido bórico bruto	Ácido bórico fino	B ₂ O ₃ bruto	B ₂ O ₃ fino
Cantidad [mg]			20	20	20	20
Desprendimiento de gas [μm]						
Minutos 1	0,1	1,0	0,9	0,4	0,8	0,7
Minutos 2	0,2	3,4	3,3	1,8	2,8	2,2
Minutos 5	0,6	20,3	7,7	3,9	7,3	4,9
Minutos 10	0,8	46,1	10,0	5,1	12,7	6,4
Minutos 15	1,3	50,0	10,9	6,1	15,8	7,2

Tabla 3

Dicarbonato de dimetilo, 1670 ppm de adición de estabilizador de sólido				
Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]	100	100	100	100
Cantidad de dicarbonato de dimetilo [g]	3	3	3	3
Adición	sin	Gel de sílice	Gel de sílice	Gel de sílice
Cantidad [mg]		10	10	10
Adición de sólido	sin	sin	B ₂ O ₃ bruto	B ₂ O ₃ fino
Cantidad [mg]			5	5

Dicarbonato de dimetilo, 1670 ppm de adición de estabilizador de sólido				
Desprendimiento de gas [µm]				
Minutos 1	0,1	1,0	0,4	0,4
Minutos 2	0,2	3,4	2,1	1,8
Minutos 5	0,6	20,3	9,8	6,1
Minutos 10	0,8	46,1	22,6	12,6
Minutos 15	1,3	50,0	32,9	16,6

REIVINDICACIONES

- 1.- Mezclas que contienen uno o varios ésteres dialquílicos de ácido dicarbónico de la serie de dicarbonato de dimetilo y dicarbonato de dietilo y B_2O_3 con un tamaño de grano determinado por tamizado de $\leq 32 \mu m$ en una cantidad de 0,01 a 100.000 ppm, referidas a éster dialquílico de ácido dicarbónico o su mezcla.
- 5 2.- Uso de una mezcla según la reivindicación 1 para la protección y para la conservación de materiales industriales, alimentos y bebidas.