



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0711032-4 B1

(22) Data do Depósito: 11/04/2007

(45) Data de Concessão: 20/12/2016



* B R P I 0 7 1 1 0 3 2 B 1 *

(54) Título: MISTURA, E USO DA MISTURA

(51) Int.Cl.: C07C 68/08; C12C 5/02; A23L 2/44; C12H 1/14

(30) Prioridade Unionista: 22/04/2006 DE 102006018845.4

(73) Titular(es): LANXESS DEUTSCHLAND GMBH

(72) Inventor(es): STEFEN KAHLERT; JOHANNES KAULEN; ERASMUS VOGL

MISTURA, E USO DA MISTURA

A presente invenção refere-se ao uso de materiais sólidos de partículas finas como estabilizadores para diésteres de ácido bicarbônico, misturas contendo diésteres de ácido bicarbônico e materiais sólidos de partículas finas, bem como o uso dessas misturas para a conservação de materiais técnicos e alimentos.

Diésteres de ácido bicarbônico são utilizados, dentre outros fins, para a conservação de alimentos, como componentes de reagentes antimicrobianos, para a desativação de enzimas em processos de fermentação, ou para a síntese de produtos químicos finos ou polímeros. Diésteres de ácido bicarbônico são empregados ainda, por exemplo, como catalisadores para a oxidação de aminas ou para a síntese, por exemplo, na introdução de grupos protetores.

Sabe-se que a estabilidade de ésteres de ácido bicarbônico à temperatura ambiente e em especial a temperatura elevada pode ser relativamente reduzida. Especialmente durante a purificação, por exemplo, de uma limpeza destilativa, ou durante um armazenamento mais prolongado, pode-se chegar à decomposição de ésteres de ácido bicarbônico. Esta decomposição pode prejudicar a qualidade e a pureza dos diésteres de ácido bicarbônico. Além disso, a decomposição é em geral mais acelerada, quanto mais impurezas houver. Por conseguinte, uma alta pureza, bem como uma estabilização de ésteres de ácido bicarbônico, são muito desejáveis.

No estado da técnica já são conhecidos processos para a melhora da estabilidade térmica de ésteres de ácido bicarbônico. Assim, por exemplo, é sugerida a estabilização dos dialquilésteres de ácido bicarbônico pela adição de sulfatos metálicos (vide JP-A 48-4016). No entanto, constitui uma desvantagem o fato de que esses sulfatos metálicos se misturem pouco ou nada com os dialquilésteres de ácido bicarbônico.

Além disso, é conhecida a estabilização de

dialquilésteres de ácido bicarbônico pela adição de compostos de boro (vide JP-A 46-37810). Aqui, a desvantagem também é, entre outras, a pouca miscibilidade com os dialquilésteres de ácido bicarbônico.

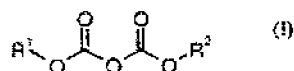
5 Outrossim, foram sugeridos os compostos de carbonila, bem como compostos heteroanálogos de carbonila como aditivos, os quais aumentam a estabilidade de armazenamento, para soluções de dialquilésteres de ácido bicarbônico em solventes inertes à presença de dialquilésteres de ácido bicarbônico (vide DE-A
10 3231397). No entanto, os efeitos estabilizadores só podem ser obtidos com quantidades em percentual relativamente alto de aditivos.

Daí resulta a necessidade de estabilizadores apropriados para proteger os diésteres de ácido bicarbônico de
15 maneira ainda mais eficaz contra a degradação térmica.

Surpreendentemente descobriu-se que diésteres de ácido bicarbônico podem ser estabilizados com grande eficiência pela adição de determinados materiais sólidos de partículas finas (insolúveis em diéster de ácido bicarbônico) contra reações de
20 degradação térmica e/ou química, tais como as que podem ocorrer, por exemplo, no armazenamento ou na limpeza destilativa.

Desta forma, constitui objeto da presente invenção o uso de pelo menos um material sólido de partículas finas como aditivo para ésteres de ácido bicarbônico, para a sua
25 estabilização contra reações de degradação térmica e/ou química.

Os ésteres de ácido bicarbônico são, preferencialmente, compostos de fórmula geral (I)



onde

R^1 e R^2 , independentemente um do outro, são alquila de
30 C1 a C8 de cadeia reta ou ramificada, cicloalquila, alquenila de C2 a C8, alquinila de C2 a C8 ou benzila, podendo cada um deles

ser substituído por halogênio, conforme o caso, de maneira unitária ou múltipla, igual ou diferente; nitro; ciano; alcóxi de C1 a C6; dialquilamino; ou fenila, a qual pode ser substituída, conforme o caso, de maneira unitária ou múltipla, igual ou diferente por: halogênio; nitro; ciano; alquila; halogenalquila; alcóxi; halogenalcóxi; acila; acilóxi; alcóxicarbonila; carboxila,

preferencialmente

10 R^1 e R^2 , independentemente um do outro, são alquila de C1 a C8 de cadeia reta ou ramificada ou alquenila de C2 a C8 ou benzila,

sendo, com especial preferência

R^1 e R^2 , independentemente um do outro, alquila de C1 a C5 de cadeia reta ou ramificada ou alquenila de C3 ou benzila,

15 e, com preferência ainda mais especial,

R^1 e R^2 , independentemente um do outro, são metila, etila, isopropila, terc-butila, terc-amila, alila ou benzila.

Dentre os aditivos estabilizadores a serem empregados segundo a invenção encontram-se materiais sólidos de partículas 20 finas, praticamente insolúveis nos ésteres de ácido bicarbônico. Eles são, de preferência, quanto a materiais sólidos, compostos inorgânicos ou suas misturas, que se dissolvem à temperatura ambiente em ésteres de ácido bicarbônico com menos de 1 ppm e, com especial preferência, com menos de 0,1 ppm.

25 A granulação dos materiais sólidos de partículas finas a serem utilizados segundo a invenção, determinada por peneiramento, encontra-se preferencialmente na faixa de < 200 **Vim**; com especial preferência, na faixa de < 80 μ m e, com preferência ainda mais especial, na faixa de < 32 μ m.

30 Partículas de dimensões adequadas podem ser obtidas por moagem do material sólido até a granulação desejada e posterior peneiração fracionada, onde se utilizam peneiras com as malhas correspondentes de < 200, 80 ou 32 μ m. As peneiras incluem, por exemplo, uma peneira de análise da empresa Retsch

(segundo ISO 565 / DIN 3310-1).

Preferencialmente, no que diz respeito aos materiais sólidos de partículas finas a serem utilizados segundo a invenção, os mesmos vêm a ser óxidos metálicos, sulfetos metálicos e ácidos de Lewis, que se apresentam em estado agregado, sólido à temperatura ambiente.

Os óxidos metálicos preferidos são compostos ou suas misturas de fórmula geral M_2O , MO , M_2O_3 , MO_2 , M_2O_5 , MO_3 , M_2O_7 , MO_4 ou óxidos duplos como M_3O_4 , onde M é, conforme o caso, um íon metálico ou íon semimetálico da série do primeiro ao quarto grupo principal ou do subgrupo, ou do grupo dos lantanídeos da tabela periódica, com especial preferência para um íon metálico ou íon semi-metálico do terceiro grupo principal ou do subgrupo ou do grupo dos lantanídeos da tabela periódica. Com preferência ainda mais especial, por exemplo, B_2O_3 .

Os sulfetos metálicos preferidos são compostos de fórmula geral M_2S , MS , M_2S_3 ou MS_2 onde M possui o significado indicado acima.

Os ácidos de Lewis preferidos são, por exemplo, ácido bórico, ácido metabórico, triflato de lântano, $ZrCl_4$, $HfCl_4$, $TaCl_5$, WCl_6 , $NbCl_5$, ou YCl_3 .

Os citados materiais sólidos gerais, preferidos e especialmente preferidos podem ser moídos com aparelhos geralmente utilizados para a moagem na granulação desejada, por exemplo, em um moinho de bolas ou um almofariz.

Os materiais sólidos de partículas finas podem ser utilizados diretamente depois da moagem ou ser devidamente pré-suspensos. A título de exemplo, são indicados para a suspensão diéteres de ácido bicarbônico, álcoois ou água.

Os materiais sólidos de partículas finas podem ser utilizados imobilizados sobre superfícies. Como matrizes são indicados, por exemplo, carvão ativado ou veículos silicáticos. Para a imobilização também são indicados como matrizes polímeros orgânicos como, por exemplo, polietileno, polipropileno,

poliéster, poliestirol ou policarbonato.

Os citados materiais sólidos de partículas finas são empregados geralmente em uma quantidade de 0,01 a 100.000 ppm, preferencialmente em uma quantidade de 0,1 a 10.000 ppm, com especial preferência em uma quantidade de 0,1 a 3.000 ppm, com preferência ainda mais especial em uma quantidade de 0,1 a 1.000 ppm relativamente aos diésteres de ácido bicarbônico ou suas misturas.

Pelo uso da invenção é possível estabilizar diésteres de ácido bicarbônico em geral contra reações de degradação térmica e química. Estas reações de degradação ocorrem, por exemplo, no armazenamento.

Os diésteres de ácido bicarbônico estabilizados da invenção se caracterizam por uma melhor estabilidade de armazenamento. Desta forma, os diésteres de ácido bicarbônico assim estabilizados podem ser armazenados por vários meses à temperatura ambiente, sem que se observe uma decomposição dos diésteres de ácido bicarbônico.

Constitui outro objeto da presente invenção misturas contendo um ou vários diésteres de ácido bicarbônico da supracitada fórmula (I) e um ou vários dos materiais sólidos de partículas finas descritos geral e preferencialmente ,em uma quantidade de 0,01 a 100.000 ppm, preferencialmente de 0,1 a 10.000 ppm, com especial preferência de 0,1 a 3.000 ppm e, com preferência ainda mais especial, de 0,1 a 1.000 ppm, relativamente aos diésteres de ácido bicarbônico ou suas misturas.

Têm preferência bastante especial as misturas contendo dicarbonato de dimetila e/ou dicarbonato de dietila e B_2O_3 com granulação de $< 32\mu m$ determinada por peneiramento.

As misturas da invenção podem ser armazenadas por um período de vários meses sem haver decomposição dos diésteres de ácido bicarbônico nelas contidas.

As misturas da invenção são otimamente indicadas para

a proteção e para a conservação de materiais técnicos e alimentos, em especial bebidas, contra a infestação e/ou decomposição por microorganismos, tais como, por exemplo, bactérias, fungos ou leveduras.

5 Também constitui objeto da presente invenção o uso das misturas da invenção para a proteção de materiais técnicos e para a conservação de alimentos e bebidas.

Os diésteres de ácido bicarbônico estabilizados da invenção são otimamente indicados, por exemplo, como
10 ésterilizante a frio para bebidas com ou sem gás, como refrigerantes, bebidas vitaminadas, sucos de frutas, bebidas á base de chá, bebidas alcoólicas ou não-alcoólicas à base de vinho, Bebidas gaseificadas à base de frutas ("schorle") ou diversas cervejas. Em geral, para tanto são adicionados às
15 bebidas os diésteres de ácido bicarbônico em quantidades entre 10 e 250 ppm para o enchimento. A mistura às bebidas se dá com bombas dosadoras especiais. Os diésteres de ácido bicarbônico atuam controlando uma série de microorganismos, tais como leveduras fermentativas, mofo ou bactérias fermentativas.
20 Exemplos desses organismos são: *Saccharomyces cerevisiae*, *Mycoderma*, *Brettanomyces* spp, *Lactobacillus brevis*, *Lactobacillus buchneri* e muitos outros.

Os diésteres de ácido bicarbônico estabilizados da invenção são apropriados ainda para a proteção de materiais
25 técnicos contra infestação e destruição por microorganismos indesejados.

No presente contexto, entendem-se por materiais técnicos materiais inanimados preparados para o uso na técnica. Por exemplo, os materiais técnicos podem ser adesivos, colas,
30 papel e papelão, tecidos, couro, madeira, derivados de madeira, compensados, revestimentos e artigos plásticos, refrigerantes e outros materiais, que podem ser atacados ou destruídos por microorganismos. Além disso, por materiais técnicos, no âmbito da presente invenção, entendem-se também peças de equipamentos

de produção, por exemplo, circuitos de água de resfriamento, os
quais podem ser prejudicados pela multiplicação de
microorganismos. Têm proteção preferencial os materiais técnicos
como adesivos, colas, papéis e papelões, couro, madeira,
5 derivados de madeira, compensados, revestimentos, artigos
plásticos, refrigerantes e líquidos para transmissão de calor.

São especialmente indicados os diésteres de ácido
bicarbônico estabilizados da invenção de fórmula geral (I) para
a proteção de madeira, derivados de madeira, compensados,
10 plásticos, refrigerantes, dispersões orgânicas ou inorgânicas
aquosas e/ou contendo solvente e sistemas de revestimento, tais
como tintas, vernizes, ou limpeza contra a infestação por
microorganismos.

Dentre os microorganismos, que podem causar degradação
15 ou modificação dos materiais técnicos, estão, por exemplo,
bactérias, fungos, leveduras, algas e microorganismos. De
preferência, os diésteres de ácido bicarbônico estabilizados da
invenção atuam contra leveduras, bactérias e fungos.

Dentre os microorganismos estão incluídos os dos
20 gêneros a seguir:

Acetobacter pasteurianus, Aspergillus, como
Aspergillus niger, Candida krusei Chaetomium, como Chaetomium
globosum, Escherichia, como Escherichia coli, Penicillium, como
Penicillium glaucum, Pseudomonas, como Pseudomonas aeruginosa,
25 Rhodotorula, como Rhodotorula rubra Saccharomyces, como
Saccharomyces cerevisiae Staphylococcus, como Staphylococcus
aureus.

Reações de degradação térmica de ésteres de ácido
bicarbônico ocorrem especialmente ainda na destilação de ésteres
30 de ácido bicarbônico, tal como se realiza, por exemplo, no
âmbito do processo de fabricação para diésteres de ácido
bicarbônico. Pelo uso de estabilizadores de partículas finas da
invenção é possível obter diésteres de ácido bicarbônico com
baixas perdas e com maior pureza 2x1.

Ainda desta maneira, constitui objeto da presente invenção um processo para a limpeza destilativa de ésteres de ácido bicarbônico, enquanto se misturam um ou vários diésteres de ácido bicarbônico da fórmula supracitada (I) com um ou vários dos materiais sólidos de partículas finas gerais, preferidos e especialmente preferidos supracitados, geralmente em uma quantidade de 0,01 a 100.000 ppm, preferencialmente em uma quantidade de 0,1 a 10.000 ppm, cada um referente a diésteres de ácido bicarbônico ou suas misturas, sendo a mistura posteriormente destilada a uma pressão de 5 a 100 mbar, preferencialmente 10 a 50 mbar e a uma temperatura entre 30 e 120°C, preferencialmente entre 40 e 90°C. Para a destilação contribuem as colunas de destilação colunas de destilação comuns na técnica.

Os rendimentos de diésteres de ácido bicarbônico na destilação são em geral > 99%.

Os exemplos a seguir servem para esclarecer a presente invenção sem, no entanto, limitar-se ao seu objeto.

Exemplos

Quanto às indicações nas tabelas 1 a 3, em cada caso foram pesadas quantidades definidas de um diéster de ácido bicarbônico determinado e de alta pureza, sendo os aditivos sólidos respectivamente indicados pesados em um pistão redondo de 10 ml com agitador magnético. As quantidades exatas dos aditivos utilizadas também constam das tabelas.

Os materiais sólidos foram empregados ou diretamente (grosseiro) ou moídos finos previamente com um almofariz (finos). Nesses experimentos, a redução obtida da granulação não foi determinada. Para a determinação exata da granulação foram utilizadas peneiras com malhas definidas (32µm, 80µm, 200µm). Para isso foi possível peneirar frações de granulações, conforme indicado na Tabela 1, começando o peneiramento com a malha mais fina, a partir do estabilizante previamente moído fino.

O pistão redondo foi vedado com um septo. Neste septo

se encontrava uma abertura, onde uma mangueira de teflon estava presa, a qual foi conduzida a uma bureta de 50 ml calibrada em 0,1 ml cheia de óleo de silicone e disposta na vertical. Na gradação da bureta, foi possível ler a quantidade de dióxido de carbono surgida pela decomposição do diéster de ácido bicarbônico. O pistão foi baixado facilmente em um banho de óleo de temperatura constante (agitado com 500 rpm), conforme indicado nas Tabelas 1 a 3 para cada ensaio. A profundidade de imersão do pistão era de 2,0 cm.

Depois do tempo indicado, em geral depois de 1, 2, 5, 10 e 15 minutos, foi lido o volume de gás. O volume de gás é uma medida para o grau de decomposição, do diéster de ácido bicarbônico). Dessa forma, ele reflete inversamente o grau de estabilização por meio dos aditivos testados.

Os resultados constam das tabelas em anexo. Diésteres de ácido bicarbônico de alta pureza liberam pouco dióxido de carbono no tempo observado, embora já em contato com quantidades reduzidas de sílica-gel, a decomposição foi acelerada significativamente. Quanto mais finas as partículas do estabilizador, maior o efeito estabilizante.

Tabela 1

Dicarbonato de dietila, 5.000 ppm de aditivo de estabilizador de material sólido

Temperatura [°C]	130	130	130	130	130	130
Qtd. de dicarbonato de dietila [g]	1	1	1	1	1	1
Aditivo	não há	Silica-gel	Silica-gel	Silica-gel	Silica-gel	Silica-gel
Quantidade [mg]		10	10	10	10	10
Aditivo de material sólido	não há	não há	B ₂ O ₃	B ₂ O ₃	B ₂ O ₃	B ₂ O ₃
Quantidade [mg]			5	5	5	5

Granulação [pm]			< 32µm	32 - 80µm	80 - 200µm	>1.000µm
Formação de gás [ml]						
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

Tabela 2

Dicarbonato de dimetila, 6670 ppm de aditivo de estabilizador de material sólido

Temperatura [°C]	100	100	100	100	100	100
Qtd. de dicarbonato de dimetila [g]	3	3	3	3	3	3
Aditivo	não há	Silica-gel	Silica-gel	Silica-gel	Silica-gel	Silica-gel
Quantidade [mg]		10	10	10	10	10
Aditivo de material sólido	não há	não há	Acido bórico, grosseiro	Acido bórico, fino	B ₂ O ₃ , grosseiro	B ₂ O ₃ , fino
Quantidade: [mg]			20	20;	20	20
Formação de gás [ml]						
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

Tabela 3

Dicarbonato de dimetila, 1670 ppm de aditivo de estabilizador de material sólido

Temperatura [°C]	100	100	100	100
Qtd. de dicarbonato de dimetila	3	3	3	3
Aditivo	não há	Silica-gel	Silica-gel	Silica-gel
Quantidade [mg]		10	10	10
Aditivo de material sólido	não há	não há	B ₂ O ₃ grosseiro	B ₂ O ₃ , fino
Quantidade [mg]			5	5
Formação de gás [ml]				
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

REIVINDICAÇÕES

1. USO DE PELO MENOS UM COMPOSTO DA SÉRIE DE ÁCIDOS PROTÔNICOS, selecionados de entre o grupo que consiste em ácidos inorgânicos, derivados dos mesmos e ácidos carboxílicos orgânicos, onde os ácidos inorgânicos são selecionados de entre o grupo que consiste em ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfônico, ácido nítrico, ácido nitroso, ácido hipoclorídrico, ácido clórico, ácido clorídrico, ácido perclorídrico e os derivados dos ácidos inorgânicos são selecionados de entre o grupo que consiste em ácidos alquilsulfônico, fenilsulfônicos, fluorsulfônico e trocadores iônicos fortemente ácidos, e os ácidos carboxílicos orgânicos são selecionados de entre o grupo que consiste em ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados e mono- ou poliinsaturados, ácidos di- ou policarboxílicos alifáticos saturados ou mono- ou poliinsaturados, ácidos hidroxâmicos, cetoácidos, ácidos hidroxicarboxílicos e aminoácidos, **caracterizado** por se destinar à estabilização de diésteres de ácidos dicarbônicos de fórmula geral



onde

R^1 e R^2 , independentemente um do outro, são alquila de C_1-C_8 de cadeia reta ou ramificada, cicloalquila, alquenila de C_2-C_8 , alquinila de C_2-C_8 ou benzila, que é respectivamente substituído por halogênio, conforme o caso, simples ou múltiplo, igual ou diferente; nitro; ciano; C_1-C_6 -alcóxi; dialquilamino; ou por fenila, que é respectivamente substituído por halogênio, conforme o caso, simples ou múltiplo, igual ou diferente; nitro; ciano; alquila; halogenalquila; alcóxi; halogenalcóxi; acila; acilóxi; alcoxicarbonila; carboxila, contra reações de degradação química ou térmica.

2. USO, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelos ácidos carboxílicos orgânicos serem os ácidos fórmico, acético, propiônico, butírico, valérico, caprônico, heptânico, graxos saturados e insaturados de cadeias

longas, oxálico, malônico, succínico, maléico, glutárico, cítrico, tartárico, málico, lático ou ascórbico ou seus derivados.

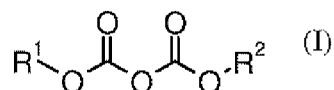
3. USO, de acordo com pelo menos uma das reivindicações 1 a 2, **caracterizado** pelos diésteres de ácidos dicarbônicos serem dimetilésteres de ácido dicarbônico ou dietilésteres de ácido dicarbônico.

4. USO, de acordo com pelo menos uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado** pelos ácidos protônicos ou suas misturas serem utilizados em uma quantidade de 0,01 a 100.000 ppm relativamente a diésteres de ácido dicarbônico ou sua mistura.

5. USO, de acordo com pelo menos uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado** por se destinar à estabilização contra reações de degradação no acondicionamento, extração, destilação ou armazenamento.

6. MISTURA CONTENDO UM OU MAIS DIÉSTERES DE ÁCIDO DICARBÔNICO DE FÓRMULA GERAL

20



caracterizada por

R^1 e R^2 , independentemente um do outro, são alquila de C_1-C_8 de cadeia reta ou ramificada, cicloalquila, C_2-C_8 -alquenila, C_2-C_8 -alquinila ou benzila, sendo respectivamente substituído por halogênio, conforme o caso, simples ou múltipla, igual ou diferente; nitro; ciano; C_1-C_6 -alcóxi; dialquilamino; ou são fenila, a qual é respectivamente substituída por halogênio, conforme o caso, simples ou múltipla, igual ou diferente; nitro; ciano; alquila; halogenalquila; alcóxi; halogenalcóxi; acila; acilóxi; alcóxicarbonila; carboxila,

e um ou mais ácidos protônicos, selecionados de entre o grupo que consiste em ácidos inorgânicos, derivados dos mesmos e ácidos carboxílicos orgânicos, onde os ácidos inorgânicos são selecionados de entre o grupo que consiste em

ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfônico, ácido nítrico, ácido nitroso, ácido hipoclorídrico, ácido clórico, ácido clorídrico, ácido perclorídrico e os derivados dos ácidos inorgânicos são selecionados de entre o grupo que consiste em
 5 ácidos alquilsulfônico, fenilsulfônicos, fluorsulfônico e trocadores iônicos fortemente ácidos, e os ácidos carboxílicos orgânicos são selecionados de entre o grupo que consiste em ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados e mono- ou poliinsaturados, ácidos di- ou policarboxílicos alifáticos
 10 saturados ou mono- ou poliinsaturados, ácidos hidroxâmicos, cetoácidos, ácidos hidroxicarboxílicos e aminoácidos, em uma quantidade de 0,01 a 100.000 ppm relativamente a diésteres de ácido dicarbônico ou mistura dos mesmos.

7. MISTURA, de acordo com a reivindicação 6,
 15 **caracterizada** por conter pelo menos um composto da série de dicarbonato de dimetila e dicarbonato de dietila e pelo menos um ácido protônico da série dos ácidos clorídrico, sulfúrico, sulfônico, nítrico, nitroso, hipoclorídrico, clórico, clorídrico, perclorídrico, fórmico, acético, propiônico,
 20 butírico, valérico, caprônico, heptânicos ou ácidos graxos saturados e insaturados de cadeia longa, oxálico, malônico, succínico, maléico, glutárico, cítrico, tartárico, málico, láctico, ascórbico, ou seus derivados.

8. USO DA MISTURA, conforme definida em uma das
 25 reivindicações 6 ou 7, **caracterizado** por se destinar à conservação de alimentos, bebidas e materiais.

9. PROCESSO PARA PURIFICAÇÃO POR DESTILAÇÃO DE DIÉSTERES DE ÁCIDOS DICARBÔNICOS, **caracterizado** por ditos um ou mais diésteres de ácido dicarbônico de fórmula geral



onde R^1 e R^2 , independentemente um do outro, são C_1 - C_8 -alquila de cadeia reta ou ramificada, cicloalquila,
 35 alquenila de C_2 - C_8 , alquinila de C_2 - C_8 ou benzila, a qual é substituída por halogênio, respectivamente simples ou múltipla,

igual ou diferente, conforme o caso; nitro; ciano; C₁-C₆-alcóxi; dialquilamino; ou são fenila, que é respectivamente substituído por halogênio, conforme o caso, simples ou múltiplo, igual ou diferente; nitro; ciano; alquila; halogenálquila; alcóxi; halogenalcóxi; acila; acilóxi; alcóxicarbonila; carboxila; serem adicionados com um ou mais ácidos protônicos, selecionados de entre o grupo que consiste em ácidos inorgânicos, derivados dos mesmos e ácidos carboxílicos orgânicos, onde os ácidos inorgânicos são selecionados de entre o grupo que consiste em ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfônico, ácido nítrico, ácido nitroso, ácido hipoclorídrico, ácido clórico, ácido clorídrico, ácido perclorídrico e os derivados dos ácidos inorgânicos são selecionados de entre o grupo que consiste em ácidos alquilsulfônico, fenilsulfônicos, fluorsulfônico e trocadores iônicos fortemente ácidos, e os ácidos carboxílicos orgânicos são selecionados de entre o grupo que consiste em ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados e mono- ou poliinsaturados, ácidos di- ou policarboxílicos alifáticos saturados ou mono- ou poliinsaturados, ácidos hidroxâmicos, cetoácidos, ácidos hidroxicarboxílicos e aminoácidos, em uma quantidade de 0,01 a 100.000 ppm relativamente a diésteres de ácido dicarbônico ou mistura dos mesmos, sendo a mistura destilada posteriormente.

10. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado** pelos ácidos protônicos serem ácidos da série dos ácidos clorídrico, sulfúrico, sulfônico, nítrico, nitroso, hipoclorídrico, clórico, clorídrico, perclorídrico, fórmico, acético, propiônico, butírico, valérico, caprônico, heptânicos ou ácidos graxos saturados e insaturados de cadeia longa, oxálico, malônico, succínico, maléico, glutárico, cítrico, tartárico, málico, láctico ou ascórbico, ou seus derivados.

11. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 9 ou 10, **caracterizado** pela destilação ocorrer a uma pressão de 5 a 100 mbar e a uma temperatura entre 30 e 120°C.