



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

**(11) PI 0710162-7 B1**

**(22) Data do Depósito:** 11/04/2007

**(45) Data de Concessão:** 31/07/2018



---

**(54) Título:** USO DE PELO MENOS UM COMPOSTO DE FÓSFORO; MISTURAS CONTENDO UM OU MAIS DIÉSTERES DE ÁCIDO DICARBÔNICO; USO DE MISTURA; E PROCESSO PARA PURIFICAÇÃO DE DIÉSTERES DE ÁCIDOS DICARBÔNICOS POR DESTILAÇÃO

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

**(30) Prioridade Unionista:** 22/04/2006 DE 102006018843.8

**(73) Titular(es):** LANXESS DEUTSCHLAND GMBH

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

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 15/10/2008

**USO DE PELO MENOS UM COMPOSTO DE FÓSFORO; MISTURAS  
CONTENDO UM OU MAIS DIÉSTERES DE ÁCIDO DICARBÔNICO; USO DE  
MISTURA; E PROCESSO PARA PURIFICAÇÃO DE DIÉSTERES DE ÁCIDOS  
DICARBÔNICOS POR DESTILAÇÃO**

5 A presente invenção refere-se ao uso de compostos de fósforo como estabilizadores para diésteres de ácido dicarbônico, misturas contendo diésteres de ácido dicarbônico e compostos de fósforo bem como o uso dessas misturas para a conservação de alimentos e materiais.

10 Diésteres de ácido dicarbônico são utilizados, dentre outros fins, para a conservação de alimentos, em especial bebidas, 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 dicarbônico encontram  
15 aplicação ainda, por exemplo, como catalisadores para a oxidação de aminas ou para a síntese, por exemplo, na introdução de grupos protetores.

É conhecido que a estabilidade de ésteres de ácido dicarbônico à temperatura ambiente e em especial a temperatura elevada  
20 pode ser relativamente baixa. Especialmente durante a purificação, por exemplo, em uma purificação por destilação, ou durante uma permanência longa pode chegar à decomposição de ésteres de ácido dicarbônico. Essa decomposição pode prejudicar a qualidade e a pureza dos diésteres de ácido dicarbônico. Além disso, a decomposição é tão mais rápida como um  
25 todo, quanto mais impurezas ela contiver. Dessa forma, tanto uma pureza elevada quanto uma estabilização de ésteres de ácido dicarbônico são bastante desejadas.

Do estado da técnica já são conhecidos processos para a melhora da estabilidade térmica de ésteres de ácido dicarbônico.  
30 Assim, por exemplo, sugere-se a estabilização de pirocarbonatos de dialquila pela adição de sulfatos metálicos (vide JP-A 48-4016). Entretanto, constitui uma desvantagem o fato de que esses sulfatos metálicos se misturarem pouco ou mal com os ésteres de ácido dicarbônico.

Além disso, conhece-se a estabilização de diésteres de ácido dicarbônico pela adição de compostos de boro (vide JP-A 46-37810). No entanto, a desvantagem aqui reside especialmente na toxicidade dos compostos de boro correspondentes, sendo desconsiderado o uso desses aditivos em alimentos.

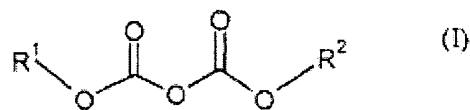
Além disso, foram sugeridos compostos de carbonila, bem como compostos de carbonila heteroanálogos, como os aditivos que aumentam a estabilidade de armazenamento para soluções de ésteres de ácido dicarbônico em oposição a ésteres de ácido dicarbônico inertes solventes (vide DE-A 3231397). No entanto, soluções de ésteres de ácido dicarbônico em solventes apróticos convencionais quase não são levadas em consideração como aditivos para alimentos. Além disso, os efeitos estabilizadores só podem ser obtidos com quantidades relativa e percentualmente elevadas de aditivos.

Disto resulta a necessidade de estabilizadores apropriados para protegerem efetivamente os diésteres de ácido dicarbônico contra a degradação térmica.

Surpreendentemente, descobriu-se que diésteres de ácido dicarbônico podem ser estabilizados pela adição de compostos de fósforo contra reações de degradação térmica e/ou química, tal como podem ocorrer, por exemplo, no armazenamento ou na purificação, como a purificação por destilação.

Portanto, constitui objeto da presente invenção o uso de pelo menos um composto de fósforo para a estabilização de ésteres de ácido dicarbônico contra reações de degradação química e/ou térmica.

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



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,

a qual é respectivamente substituída, conforme o caso, simples ou múltiplo, iguais ou diferentes por halogênio; nitro; ciano;  $C_1-C_6$ -alcóxi; dialquilamino; ou são fenila, substituída conforme o caso, simples ou múltipla, iguais ou diferentes, por halogênio; nitro; ciano; alquila; halogenalquila; alcóxi; halogenalcóxi; acila; acilóxi; alcoxycarbonila; carboxila, preferencialmente  $R^1$  e  $R^2$ , independentemente um do outro, são alquila de  $C_1-C_8$  de cadeia reta ou ramificada, alquenila de  $C_2-C_8$  ou benzila, com especial preferência  $R^1$  e  $R^2$ , independentemente um do outro, são alquila de  $C_1-C_5$  de cadeia reta ou ramificada, alquenila de  $C_3$  ou benzila, 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.

Os estabilizadores são compostos de fósforo, preferencialmente compostos de fósforo com oxigênio, nos quais contêm preferencialmente pelo menos uma ligação fósforo-oxigênio, com especial preferência compostos da série de dos óxidos de fósforo e dos ácidos de fósforo-oxigênio e seus derivados.

A título de exemplo, são chamados de ácidos de fósforo-oxigênio: ortoácidos e meta-ácidos de fórmulas gerais  $H_3PO_n$  e  $HPO_{n-1}$ , sendo  $n = 2, 3, 4$  e  $5$ , diácidos de fórmula geral  $H_4P_2O_n$ , sendo  $n = 4, 5, 6, 7$  e  $8$ , bem como ácidos polifosfóricos de fórmula geral  $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ , sendo  $n = 3-15$  000.

Dentre os derivados de ácidos de fósforo-oxigênio encontram-se especialmente seus sais e seus ésteres. Como exemplos de ésteres são citados mono-, di- e trialquiléster, mono-, di- e trialqueniléster, mono-, di- e triariléster, bem como ésteres com derivados de açúcar ou glicerina. Os alquilésteres nos mono-, di- e trialquilésteres são, por exemplo, radicais metila, etila, n-propila, isopropila, n-

butila, sec-butila, terc-butila. Os ésteres podem ocorrer também como sais, por exemplo, sais alcalinos ou alcalino-terrosos, como os sais de sódio, potássio, magnésio ou cálcio.

5           Como outros derivados dos ácidos de fósforo-oxigênio são citados os compostos que contêm ainda pelo menos uma ligação fósforo-carbono. Exemplos de compostos deste tipo contendo fósforo-carbono são os derivados de ácidos fosfônicos, ácidos fosfonosos ou ácidos fosfínicos e seus ésteres. Como exemplos  
10 de ésteres são mencionados mono-, di- e trialquiléster, mono-, di- e trialqueniléster, mono-, di- e triariléster, bem como ésteres com derivados de açúcar ou glicerina. Os alquilésteres nos referidos mono-, di- e trialquilésteres são, por exemplo, radicais metila, etila, n-propila,  
15 isopropila, n-butila, sec-butila, terc-butila. Os ésteres podem ainda ocorrer como sais, por exemplo, sais alcalino-terrosos, como os sais de sódio, potássio, magnésio ou cálcio.

          Com preferência ainda mais especial, figuram como  
20 compostos de fósforo pentóxido de fósforo ( $P_2O_5$ ), ácido hipofosforoso ( $H_3PO_2$ ), ácido fosforoso ( $H_3PO_3$ ), aquoso ou cristalino ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), ácido pirofosfórico, ácido metafosfórico, ácidos polifosfóricos, dimetilfosfato, trimetilfosfato, fosfatos como os fosfatos de sódio-  
25 hidrogênio ou fosfatos de amônio-hidrogênio, fosfato de oleíla, ácido fitínico, fosforilcolina, ácido adenosina-3'-monofosfórico, ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico, ácido amino-trimetileno-fosfônico, ácido dietileno-triamina-pentametileno-fosfônico ou trocadores iônicos contendo grupos  
30 de ácido fosfônico, tal como conhecidos, por exemplo, das patentes WO 2000001458 ou EP-A 355007.

          Os compostos de fósforo podem assim ser utilizados como  
matérias-primas ou como soluções aquosas ou alcoólicas. Igualmente, os compostos podem ser pré-dissolvidos em  
35 pirocarbonatos ou outros solventes apropriados. Os compostos de fósforo podem igualmente ser imobilizados sobre

superfícies, por exemplo, superfícies vítreas.

Além disso, os diversos compostos de fósforo-halogênio reativos obviamente também podem ser utilizados *in situ*, os quais já se hidrolisam na presença de uma quantidade pequena  
5 de água nos compostos de fósforo supracitados. Um exemplo disto é o tricloreto de fósforo ou o cloreto de fosforila.

Os citados estabilizadores são geralmente empregados em uma quantidade de 0,01 a 100.000 ppm, preferencialmente em uma quantidade de 0,1 a 10.000 ppm, com especial preferência  
10 em uma quantidade de 0,1 a 3.000 ppm, com preferência ainda mais especial em uma quantidade de 0,1 a 2.000 ppm relativamente aos diésteres de ácido dicarbônico ou mistura dos mesmos.

Pelo uso segundo a invenção, é possível estabilizar  
15 diésteres de ácido dicarbônico geralmente contra reações de degradação térmica e química. Essas reações de degradação ocorrem, por exemplo, no armazenamento.

Os diésteres de ácido dicarbônico estabilizados de acordo com a invenção se caracterizam por uma melhor  
20 estabilidade de armazenamento. Dessa forma, os diésteres de ácido dicarbônico assim estabilizados podem ser armazenados por vários meses à temperatura ambiente sem que se verifique qualquer decomposição dos diésteres de ácido dicarbônico.

Constituem outro objeto da presente invenção as misturas  
25 contendo um ou mais diésteres de ácido dicarbônico da supracitada fórmula (I) e um ou mais dos compostos de fósforo geral e preferencialmente descritos acima normalmente 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  
30 uma quantidade de 0,1 a 3.000 ppm, com preferência ainda mais especial em uma quantidade de 0,1 a 2.000 ppm, relativamente aos diésteres de ácido dicarbônico ou mistura dos mesmos. Têm preferência ainda mais especial as misturas de pelo menos um diéster de ácido dicarbônico de fórmula (I), em especial de  
35 dicarbonato de dimetila e/ou dicarbonato de dietila com um ou mais compostos de fósforo da série de  $P_2O_5$ ,  $H_3PO_2$ ,  $H_3PO_3$ ,

5 aquoso ou cristalino  $H_3PO_4$ , ácido pirofosfórico, ácido  
metafosfórico, ácidos polifosfóricos, dimetilfosfato,  
trimetilfosfato, fosfatos como fosfatos de sódio-hidrogênio  
ou fosfatos de amônio-hidrogênio, fosfato de oleíla, ácido  
10 fitínico, fosforilcolina, ácido adenosina-3'-monofosfórico,  
ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico, ácido amino-  
trismetileno-fosfônico, ácido dietileno-triamina-  
pentametileno-fosfônico, tricloreto de fósforo, cloreto de  
fosforila ou trocadores iônicos contendo grupos de ácido  
10 fosfônico.

As misturas segundo a invenção podem ser armazenadas por  
um período de diversos meses sem que isto leve a uma  
degradação dos diésteres de ácido dicarbônico nelas contidos.

15 As misturas da invenção são perfeitamente apropriadas  
para a conservação de alimentos, em especial bebidas, contra  
infestação e/ou decomposição por microorganismos, como por  
exemplo, bactérias, fungos ou leveduras.

Também constitui objeto da presente invenção o uso das  
misturas segundo a invenção para conservar alimentos e  
20 bebidas.

Os diésteres de ácido dicarbônico estabilizados de  
acordo com a invenção se prestam otimamente, por exemplo,  
como desinfetantes a frio para bebidas normais ou gasosas,  
como refrigerantes, bebidas vitaminadas, sucos de fruta,  
25 bebidas à base de chá, bebidas alcoólicas ou sem álcool à  
base de vinho, bebidas gaseificadas à base de fruta e vinho  
ou algumas cervejas. Para tanto, normalmente são adicionados  
às bebidas diésteres de ácido dicarbônico em quantidades  
entre 10 e 250 ppm para o enchimento. O uso de aditivo nas  
30 bebidas se dá com bombas dosadoras especiais. Neste processo,  
os diésteres de ácido dicarbônico atuam controladamente uma  
série de microorganismos como leveduras fermentativas,  
bolores ou bactérias fermentativas. A título de exemplo, são  
ora designados *Saccharomyces cerevisiae*, *Mycoderma*,  
35 *Brettanomyces* spp, *Lactobacillus brevis*, *Lactobacillus*  
*buchneri* e muitas outras.

Reações de degradação térmica de ésteres de ácido dicarbônico ocorrem ainda em especial no acondicionamento ou destilação de ésteres de ácido dicarbônico, tal como se realiza, por exemplo, no âmbito do processo de produção para diésteres de ácido dicarbônico. Pelo uso de compostos de fósforo segundo a invenção é possível destilar diésteres de ácido dicarbônico com perdas reduzidas e em maior pureza.

Constitui outro objeto da presente invenção um processo para a purificação por destilação de ésteres de ácido dicarbônico, enquanto se dilui um ou mais diésteres de ácido dicarbônico da supracitada fórmula geral (I) com um ou mais dos compostos de fósforo descritos geral e preferencialmente acima, em geral em uma quantidade de 0,01 a 100.000 ppm, preferencialmente em uma quantidade de 0,1 a 10.000 ppm, respectivamente quanto a diésteres de ácido dicarbônico ou mistura dos mesmos, e posteriormente a mistura é destilada a uma pressão de 5 a 100 mbar, preferencialmente 10-70 mbar e uma temperatura entre 30 e 120°C, preferencialmente entre 40 e 90°C. Para a destilação são consideradas as colunas de destilação convencionais da técnica.

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

Os exemplos a seguir devem ilustrar o objeto da invenção sem estar limitada a isto.

#### Exemplo 1

Em relação às indicações nas tabelas 1 - 6, quantidades definidas de um diéster de ácido dicarbônico determinado de alta pureza e os aditivos respectivamente indicados foram respectivamente pesados em um balão de destilação de 10 ml com agitador magnético. As quantidades exatas dos aditivos utilizadas em cada caso devem também ser observadas nas tabelas.

O balão de destilação foi vedado com um septo. Neste septo se encontrava uma abertura na qual havia uma mangueira de teflon presa, mangueira esta conduzida até uma bureta de 50 ml, calibrada a 0,1 ml, disposta na vertical e cheia com

óleo de silicone. Na classificação da bureta, pôde-se ler a quantidade de dióxido de carbono originada pela decomposição do diéster de ácido dicarbônico. O balão foi baixado, conforme indicado nas tabelas 1 - 6 para o ensaio respectivo, em um banho de óleo (agitado com 500 rpm) de temperatura constante sem interrupções. A profundidade de mergulho do balão foi de 2,0 cm.

Depois do tempo indicado em cada caso, geralmente depois de 1, 2, 5, 10 e 15 minutos, foi lido o volume do gás. O volume do gás é uma dimensão para o grau de decomposição dos diésteres de ácido dicarbônico em CO<sub>2</sub>. Ele reflete com isso, inversamente, o grau de estabilização através dos aditivos testados.

Na maioria dos casos os ensaios foram repetidos para garantir a reprodutibilidade. Uma reprodutibilidade significativa foi revelada em cada caso.

Os resultados podem ser verificados nas tabelas. Pirocarbonato de alta pureza liberou pouco dióxido de carbono no tempo observado, mas uma vez em contato com quantidades reduzidas de sílica-gel, pirolusita ou também superfícies ásperas, como vidro arranhado, a decomposição foi drasticamente acelerada. Bastaram quantidades reduzidas dos estabilizadores para reduzir efetivamente a decomposição.

Quanto menos produtos de decomposição formadores de gás os diésteres de ácido dicarbônico emitirem sob carga térmica, mais vantajosa será uma destilação sob vácuo.

Tabela 1  
Dicarbonato de dietila, 5000 ppm de aditivo estabilizador

Temperatura [°C]	130	130	130	130	130	130	130
Dicarbonato de dietila quantidade [g]	1	1	1	1	1	1	1
Aditivo	sem	Sílica-gel	Sílica-gel	Sílica-gel	Sílica-gel	Sílica-gel	Sílica-gel
Quantidade [g]	10	10	10	10	10	10	10
Aditivo estabilizador	sem	sem	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> *	18H <sub>2</sub> O	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> crist.	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> sulfito de sódio a 85%	Na-4-hidroxibenzoato
Quantidade [mg]	5	5	5	5	5	5	5
Formação de gás [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

Tabela 2  
Dicarbonato de dimetila, 20 000 ppm de aditivo estabilizador

Temperatura [°C]	100	100	100	100
Dicarbonato de dimetila quantidade [g]	1	1	1	1
Aditivo	sem	Sílica-gel	Sílica-gel	Sílica-gel
Quantidade [mg]	10	10	10	10
Aditivo estabilizador	sem	sem	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> crist.	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> a 85%
Quantidade [mg]			20	20
Formação de gás [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

Tabela 3

Dicarbonato de dimetila, 1670 ppm de aditivo estabilizador

Temperatura [°C]	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Dicarbonato de dimetila quantidade [g]	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Aditivo	sem	Silica-gel	silica-gel	silica-gel	silica-gel	silica-gel	silica-gel	silica-gel	silica-gel	silica-gel	silica-gel	silica-gel	silica-gel
Quantidade [mg]	-	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Aditivo estabilizador	sem	sem	água	ácido bórico	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> *18H <sub>2</sub> O	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> crist.	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> a 85%	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> a 85%	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ácido ftínico			
Quantidade [mg]	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Formação de gás													
Minutos 1	0,1	1,0	2,4	0,2	1,5	0,1	0,1	0,1	0,4	1,7			
Minutos 2	0,2	3,4	8,0	1,4	5,5	0,2	0,4	0,4	2,1	4,7			
Minutos 5	0,6	20,3	26,8	7,8	31,5	0,9	0,9	0,9	9,8	11,0			
Minutos 10	0,8	46,1	50,0	18,5	40,6	1,5	1,2	1,2	22,6	16,3			
Minutos 15	1,3	50,0	50,0	34,1	50,0	2,3	1,6	1,6	32,9	19,9			

Temperatura [°C]	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Dicarbonato de dimetila quantidade [g]	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Aditivo	Silica-gel	Silica-gel	Silica-gel	Silica-gel	Silica-gel	Silica-gel	Silica-gel	Silica-gel	Silica-gel	Silica-gel	Silica-gel
Quantidade [mg]	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Aditivo estabilizador	pentóxido de fósforo	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> *H <sub>2</sub> O	Dissódio-hidrogênio fosfato	Ca-fosforilcolina-cloreto *4H <sub>2</sub> O	Ácido fosfono-butano-1,2,4-tricarboxílico-sal de Na	Ácido fosfono-butano-1,2,4-tricarboxílico em H <sub>2</sub> O 50 %	Fosfato de oleila (mistura de mono e diéster)	Difosfato de amônio-hidrogênio	Ácido fosforoso +ácido pirofosfórico		
Quantidade [mg]	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Formação de gás											
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		

Temperatura [°C]	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Dicarbonato de dimetila quantidade [g]	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Aditivo	Silica-gel	Silica-gel	Silica-gel	Silica-gel	Silica-gel	Silica-gel	Silica-gel	Silica-gel	Silica-gel	Silica-gel
Quantidade [mg]	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Aditivo estabilizador	Dimetilfosfato	Trimetilfosfato	Ácido pirofosfórico	Ácido fosforoso	H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> in H <sub>2</sub> O 50%	Ácido aminotris-metileno-fosfônico em H <sub>2</sub> O a 50%	Ácido dietilentriamina-pentametileno-fosfônico em H <sub>2</sub> O a 35% e HCl a 15%			PCl <sub>3</sub>
Quantidade [mg]	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Formação de gás										
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		
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		

Tabela 4

Dicarbonato de dimetila, 1670 ppm de aditivo estabilizador

Temperatura [°C]	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Dicarbonato de dimetila quantidade [g]	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Aditivo	Sem	Pirrolusita	Sílica-gel	Sílica-gel	Sílica-gel	Sílica-gel	Sílica-gel	Sílica-gel	Sílica-gel
Quantidade [mg]	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Aditivo estabilizador	Sem	Sem	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> crist.	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> a 85%	Pentóxido de fósforo	Ácido fosfono-butano-1,2,4-tricarboxílico em H <sub>2</sub> O a 50 %	2- dietilentriamina-pentametileno-fosfônico em H <sub>2</sub> O a 35% e HCl a 15%	Água	Água
Quantidade [mg]		5	5	5	5	5	5	5	5
Formação de gás									
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	31,1	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	

Tabela 5

Dicarbonato de dimetila, 1670 ppm de aditivo estabilizador

Temperatura [°C]	100	100	100
Dicarbonato de dimetila quantidade [g]	3	3	3
Aditivo	Sem	Superfície interna do balão fortemente arranhada	Superfície interna do balão fortemente arranhada
Aditivo estabilizador	Sem	Sem	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> a 85%
Quantidade [mg]			5
Formação de gás			
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

5

Tabela 6

Dicarbonato de dimetila, <1000 ppm de aditivo estabilizador

Temperatura [°C]	100	100	100	100
Dicarbonato de dimetila quantidade [g]	3	3	3	3
Aditivo	Sílica-gel	Sílica-gel	Sílica-gel	Sílica-gel
Aditivo estabilizador	10	10	10	10
Quantidade [mg]	5 ppm de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> a 85%	10 ppm de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> a 85%	50 ppm de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> a 85%	100 ppm de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> a 85%
Formação de gás				
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

10

**Exemplo 2**

Dicarbonato de dimetila foi mantido à temperatura ambiente. Como medida para a decomposição determinou-se o teor de carbonato de dimetila por GC. Sem a adição de um estabilizador, o teor de carbonato de dimetila da amostra era de 1090 ppm depois de 3 meses.

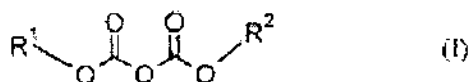
15

O ensaio foi repetido, mas foram adicionados

aproximadamente 5 ppm de ácido fosfórico. A bateria de ensaios foi realizada com 10 diversas amostras. O teor de carbonato de dimetila foi, neste caso, depois de 3 meses no meio, de apenas 210 ppm.

REIVINDICAÇÕES

1. USO DE PELO MENOS UM COMPOSTO DE FÓSFORO em uma quantidade de 0,01 a 3000 ppm, relativamente a diésteres de ácido dicarbônico de fórmula geral



5

onde

R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup>, independentemente um do outro, são alquila de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> de cadeia reta ou ramificada, cicloalquila, alquênica de C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, alquinila de C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> ou benzila,

10

que é respectivamente substituído por halogênio, conforme o caso, simples ou múltiplo, igual ou diferente; nitro; ciano; C<sub>2</sub>C<sub>6</sub>-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; alcoxycarbonila; carboxila ou mistura dos mesmos caracterizado por se destinar à estabilização de diésteres de ácidos dicarbônicos contra reações de degradação química ou térmica e pelos compostos de fósforo serem compostos da série dos óxidos de fósforo e dos ácidos de fósforo-oxigênio e seus derivados.

20

2. USO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelos ácidos de fósforo-oxigênio serem orto e meta-ácidos de fórmulas gerais H<sub>3</sub>PO<sub>n</sub> e HPO<sub>n-1</sub> sendo n = 2, 3, 4 e 5, diácidos de fórmula geral H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>n</sub> sendo n = 4, 5, 6, 7 e 8, bem como ácidos polifosfóricos de fórmula geral H<sub>n+2</sub>P<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub> sendo n = 3-15 000.

25

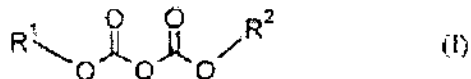
3. USO, de acordo com pelo menos uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelos diésteres de ácidos dicarbônicos serem dimetilésteres de ácido dicarbônico ou dietilésteres de ácido dicarbônico.

30

4. USO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado por se destinae à estabilização contra reações de degradação no acondicionamento, extração, destilação

ou armazenamento.

5. MISTURAS CONTENDO UM OU MAIS DIÉSTERES DE ÁCIDO DICARBÔNICO, de fórmula geral



5 onde

R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup>, independentemente um do outro, serem alquila de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> de cadeia reta ou ramificada, cicloalquila, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-alquenila, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-alquinila ou benzila, a qual é respectivamente substituída por halogênio, conforme o caso, simples ou múltipla, igual ou diferente; nitro; ciano; C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alcóxi; dialquilamino; ou são

10 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; alcoxicarbonila; carboxila,

15 e um ou mais compostos de fósforo em uma quantidade de 0,01 a 3000 ppm relativamente a diésteres de ácido dicarbônico ou mistura dos mesmos caracterizadas pelos compostos de fósforo são compostos da série dos óxidos de fósforo e dos ácidos de fósforo-oxigênio e seus derivados.

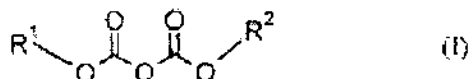
20 6. MISTURA, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada por conter pelo menos um composto da série de dicarbonato de dimetila e dicarbonato de dietila e pelo menos um composto de fósforo da série de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> aquoso ou cristalino, ácido pirofosfórico, ácido metafosfórico, ácidos

25 polifosfóricos, dimetilfosfato, trimetilfosfato, fosfatos como fosfatos de sódio hidrogênio ou fosfatos de amônio-hidrogênio, fosfato de oleíla, ácido fitínico, fosforilcolina, ácido adenosina-3'-monofosfórico, ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico, ácido amino-trismetileno-fosfônico, ácido

30 dietileno-triamina-pentametileno-fosfônico, tricloreto de fósforo, cloreto de fosforila ou trocadores iônicos contendo grupos de ácido fosfônico.

7. USO DE MISTURA, conforme definida nas reivindicações 5 ou 6, caracterizado por se destinar à conservação de alimentos, bebidas e materiais.

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



onde

R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup>, independentemente um do outro, são C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alquila de cadeia reta ou ramificada, cicloalquila, alquênica de C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, alquinila de C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> ou benzila, a qual é substituída por halogênio, respectivamente simples ou múltipla, igual ou diferente, conforme o caso; nitro; ciano; C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alcóxi; dialquilamino; ou são fenila, que é respectivamente substituído por halogênio, conforme o caso, simples ou múltiplo, igual ou diferente; nitro; ciano; alquila; halogenalquila; alcóxi; halogenalcóxi; acila; acilóxi; alcoxycarbonila; carboxila;

são adicionados com um ou mais compostos de fósforo em uma quantidade de 0,01 a 3000 ppm relativamente a diésteres de ácido dicarbônico ou mistura dos mesmos, sendo a mistura destilada posteriormente a uma pressão de 5 a 100 mbar e temperatura entre 30 e 120°C, e pelo fato dos compostos de fósforo serem compostos da série dos óxidos de fósforo e dos ácidos de fósforo-oxigênio e seus derivados.