



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101426757 B

(45) 授权公告日 2013. 02. 06

(21) 申请号 200780014320. 0

C12H 1/14 (2006. 01)

(22) 申请日 2007. 04. 11

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

102006018845. 4 2006. 04. 22 DE

CN 1443043 A, 2003. 09. 17,

JP 46037810 B, 1971. 11. 08,

US 4565648 A, 1986. 01. 21,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 10. 21

审查员 贾晓

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/003202 2007. 04. 11

(87) PCT申请的公布数据

W02007/121859 DE 2007. 11. 01

(73) 专利权人 朗盛德国有限责任公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 斯特芬·卡勒特 约翰内斯·考伦

伊拉斯谟·福格尔

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司
11240

代理人 章社杲 李丙林

(51) Int. Cl.

C07C 68/08 (2006. 01)

A23L 2/44 (2006. 01)

C12C 5/02 (2006. 01)

权利要求书 3 页 说明书 12 页

(54) 发明名称

用质子酸稳定二碳酸的二酯类

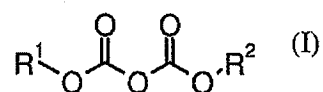
(57) 摘要

通过使用多种质子酸,二碳酸的二酯类可以稳定一段相对长的时期而对抗热和化学分解。二碳酸的二酯类以及多种质子酸的混合物出色地适合于保存食品。

1. 来自质子酸系列的至少一种化合物用于使二碳酸的二酯类稳定而免于化学和热分解反应的用途,所述质子酸选自由无机酸类、无机酸的衍生物,以及有机羧酸类所构成的组,其中,所述无机酸选自由盐酸、硫酸、亚硫酸、硝酸、亚硝酸、次氯酸、亚氯酸、氯酸、和高氯酸所构成的组,所述无机酸的衍生物选自由烷基磺酸类、苯磺酸类、以及氟磺酸所构成的组,且所述有机羧酸选自由饱和的以及单不饱和的或多不饱和的脂肪族单羧酸类以及饱和的和单不饱和的或多不饱和的脂肪族二羧酸以及多元羧酸类,氧肟酸类、酮酸类、羟基羧酸类、和氨基酸类所构成的组。

2. 根据权利要求1所述的用途,其特征在于这些有机羧酸是甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸,草酸、丙二酸、丁二酸、顺丁烯二酸、戊二酸、柠檬酸、酒石酸、苹果酸、乳酸和抗坏血酸。

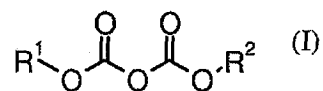
3. 根据权利要求1所述的用途,其特征在于该二碳酸的二酯类是具有以下通式的化合物



其中

R^2 和 R^1 彼此独立地是直链的或支链的 C_1-C_8 -烷基、环烷基、 C_2-C_8 -链烯基、 C_2-C_8 -炔基或苄基,其中每一个可任选地、相同地或不同地被卤素、硝基、氰基、 C_1-C_6 -烷氧基、二烷氨基单取代到多取代;或者是苯基,该苯基可任选地相同地或不同地被卤素、硝基、氰基、烷基、卤烷基、烷氧基、卤代烷氧基、酰基、酸基、烷氧基羰基、羧基单取代到多取代。

4. 根据权利要求2所述的用途,其特征在于该二碳酸的二酯类是具有以下通式的化合物



其中

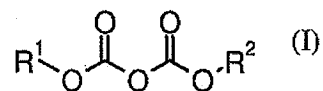
R^2 和 R^1 彼此独立地是直链的或支链的 C_1-C_8 -烷基、环烷基、 C_2-C_8 -链烯基、 C_2-C_8 -炔基或苄基,其中每一个可任选地、相同地或不同地被卤素、硝基、氰基、 C_1-C_6 -烷氧基、二烷氨基单取代到多取代;或者是苯基,该苯基可任选地相同地或不同地被卤素、硝基、氰基、烷基、卤烷基、烷氧基、卤代烷氧基、酰基、酸基、烷氧基羰基、羧基单取代到多取代。

5. 根据权利要求1到4中任一项所述的用途,其特征在于这些二碳酸的二酯是二碳酸二甲酯或二碳酸二乙酯。

6. 根据权利要求1到4中任一项所述的用途,其特征在于该质子酸或它的混合物使用量是,基于二碳酸二烷酯类或它们的混合物,从 0.01ppm 到 100000ppm。

7. 根据权利要求1到4中任一项所述的用途,其特征在于该对抗分解反应的稳定作用是在工作进程、萃取、蒸馏或储存的过程中。

8. 包括具有以下通式的一种或多种二碳酸的二酯的混合物



其中

R^1 和 R^2 彼此独立地是直链的或支链的 C_1-C_8 -烷基、环烷基、 C_2-C_8 -链烯基、 C_2-C_8 -炔基或苄基，

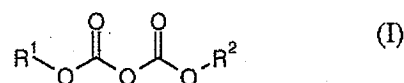
这些基团中每一个可任选地、相同地或不同地被卤素、硝基、氰基、 C_1-C_6 -烷氧基、二烷氨基单取代到多取代，或者它们是苯基，该苯基可任选地相同地或不同地被卤素、硝基、氰基、烷基、卤烷基、烷氧基、卤代烷氧基、酰基、酸基、烷氧基羰基、羧基单取代到多取代，

以及一种或多种质子酸，其量值为从 0.01ppm 到 100000ppm，基于二碳酸二烷酯类或它们的混合物，所述质子酸选自无机酸类、无机酸的衍生物，以及有机羧酸类所构成的组，其中，所述无机酸选自盐酸、硫酸、亚硫酸、硝酸、亚硝酸、次氯酸、亚氯酸、氯酸、和高氯酸所构成的组，所述无机酸的衍生物选自烷基磺酸类、苯磺酸类、以及氟磺酸所构成的组，且所述有机羧酸选自饱和的以及单不饱和的或多不饱和的脂肪族单羧酸类以及饱和的和单不饱和的或多不饱和的脂肪族二羧酸以及多元羧酸类，氧肟酸类、酮酸类、羟基羧酸类、和氨基酸类所构成的组。

9. 根据权利要求 8 所述的混合物，其特征在于它是来自二碳酸二甲酯和二碳酸二乙酯系列的至少一种化合物以及来自盐酸、硫酸、亚硫酸、硝酸、亚硝酸、次氯酸、亚氯酸、氯酸、高氯酸、甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸，草酸、丙二酸、丁二酸、顺丁烯二酸、戊二酸、柠檬酸、酒石酸、苹果酸、乳酸和抗坏血酸系列的至少一种质子酸。

10. 根据权利要求 8 或 9 所述的混合物用于保存食品、饮料以及材料的用途。

11. 用于通过二碳酸的二酯类的蒸馏来纯化的方法，其特征在于具有以下通式的一种或多种二碳酸的二酯



其中

R^1 和 R^2 彼此独立地是直链或支链的 C_1-C_8 -烷基、环烷基、 C_2-C_8 -链烯基、 C_2-C_8 -炔基或苄基，

这些基团中的每个可任选地、相同或不同地被卤素、硝基、氰基、 C_1-C_6 -烷氧基、二烷氨基单取代到多取代，或它们是苯基，该苯基可任选地相同或不同地被卤素、硝基、氰基、烷基、卤烷基、烷氧基、卤代烷氧基、酰基、酸基、烷氧基羰基、羧基单取代到多取代，

与一种或多种质子酸进行混合，其量值为从 0.01ppm 到 100000ppm，基于二碳酸的二酯类或它们的混合物，并且将该混合物随后进行蒸馏，所述质子酸选自无机酸类、无机酸的衍生物，以及有机羧酸类所构成的组，其中，所述无机酸选自盐酸、硫酸、亚硫酸、硝酸、亚硝酸、次氯酸、亚氯酸、氯酸、和高氯酸所构成的组，所述无机酸的衍生物选自烷基磺酸类、苯磺酸类、以及氟磺酸所构成的组，且所述有机羧酸选自饱和的以及单不饱和的或多不饱和的脂肪族单羧酸类以及饱和的和单不饱和的或多不饱和的脂肪族二羧酸以及多元羧酸类，氧肟酸类、酮酸类、羟基羧酸类、和氨基酸类所构成的组。

12. 根据权利要求 11 所述的方法，其特征在于这些质子酸是来自盐酸、硫酸、亚硫酸、硝酸、亚硝酸、次氯酸、亚氯酸、氯酸、高氯酸、磺酸类、甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸，草酸、丙二酸、丁二酸、顺丁烯二酸、戊二酸、柠檬酸、酒石酸、苹果酸、乳酸和抗坏血酸系列。

13. 根据权利要求 11 或 12 所述的方法,其特征在于蒸馏在 5mbar 到 100mbar 的一个压力下以及在 30℃到 120℃的一个温度下进行。

用质子酸稳定二碳酸的二酯类

[0001] 本发明涉及多种质子酸作为二碳酸的二酯类的稳定剂的用途,包括二碳酸的二酯类和多种质子酸的混合物,并且还有这些混合物用于保存食品、饮料和材料的用途。

[0002] 除其他之外,二碳酸的二酯类被用作抗微生物试剂的成分用于保存食品,特别是饮料,用于在发酵过程中使酶失去活性,或用于精细化学品或聚合物的合成。此外,二碳酸的二酯类被用作,例如作为用于胺类的氧化的催化剂,或例如,在保护基团的引进中用于合成。

[0003] 人们已知,在室温下,并且特别是在升高的温度下二碳酸的二酯类的稳定性可以是相对低的。特别是在纯化的过程中,例如通过蒸馏纯化,或在相对长时间的储存过程中,二碳酸的二酯类可以因此发生分解。这种分解可以损害该二碳酸的二酯类的质量和纯度。此外,总体上,该分解进行地越快出现的杂质越多。因此,高纯度和稳定的二碳酸的二酯类是非常令人希望的。

[0004] 从先有技术中已知用于改进二碳酸的二酯类的热稳定性的方法。例如,人们提议,例如,通过添加金属硫酸盐来稳定二碳酸二烷酯类(参见 JP-A48-4016)。然而,这种方法的一个缺点是这些金属硫酸盐与这些二碳酸的二烷酯混合是从很低到很差。

[0005] 此外,人们已知通过添加硼化合物来稳定二碳酸二烷酯类(参见 JP-A46-37810)。然而,在这种情况下的缺点是相应的硼化合物的毒性。对这些添加物不考虑在食品中的使用。

[0006] 此外,已经提出羰基化合物以及还有异类似(heteroanalogous)羰基化合物作为提高对二碳酸二烷酯类惰性的溶剂中的二碳酸二烷酯类的溶液的储存稳定性的添加剂(cf. DE-A3231397)。然而,在常规的疏质子溶剂中,二碳酸二烷酯类的溶液作为食品的一种添加物几乎不予考虑。此外,仅可能通过使用相对高百分比的添加物而达到稳定效果。

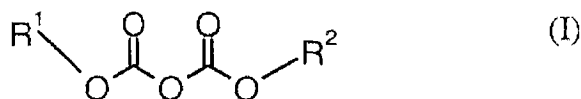
[0007] 因此,对稳定剂存在一种需求,这些稳定剂是适合于有效地保护二碳酸的二酯类对抗热分解的。

[0008] 出人意料地,现在已经发现,通过添加不同质子酸可以使二碳酸的二酯类稳定而对抗热和/或化学分解反应,例如,这些分解反应能发生于在储存或通过蒸馏的纯化中。

[0009] 因此,本发明涉及至少一种质子酸用于使二碳酸的二酯类对抗化学和/或热分解反应稳定的用途。

[0010] 二碳酸的二酯类优选是具有通式(I)的化合物

[0011]



[0012] 其中

[0013] R^1 和 R^2 彼此独立地是直链的或支链的 C_1 - C_8 -烷基、环烷基、 C_2 - C_8 -链烯基、 C_2 - C_8 -炔基或苄基,

[0014] 这些基团中的每一个可任选地、相同地或不同地被卤素、硝基、氰基、 C_1 - C_6 -烷氧基、二烷氨基单取代到多取代,或者它们是苯基,该苯基可任选地相同地或不同地被卤素、

硝基、氰基、烷基、卤烷基、烷氧基、卤代烷氧基、酰基、酸基、烷氧基羰基、羧基单取代到多取代。

[0015] 优选地

[0016] R^1 和 R^2 彼此独立地是直链或支链的 C_1-C_8 - 烷基或 C_2-C_8 - 链烯基或苄基,

[0017] 特别优选地

[0018] R^1 和 R^2 彼此独立地是直链或支链的 C_1-C_5 - 烷基或 C_3 - 链烯基或苄基,

[0019] 并且非常特别优选地

[0020] R^1 和 R^2 彼此独立地是甲基、乙基、异丙基、叔丁基、叔戊基、烯丙基或苄基。

[0021] 本发明的这些稳定剂是不同酸强度的多种质子酸。

[0022] 所考虑的优选的质子酸是例如,工业上经常使用的无机酸类以及它们的衍生物,以及还有有机羧酸类和它们的衍生物。

[0023] 特别优选的无机酸类是盐酸、硫酸、亚硫酸、硝酸、亚硝酸、次氯酸、亚氯酸、氯酸、高氯酸,以及类似物。这些酸通常用作水性溶液。

[0024] 可以提及的无机酸(硫酸以及亚硫酸)的衍生物的实例具体是磺酸类、亚磺酸类以及氨基磺酸类。来自磺酸类的组的特别优选的衍生物是,例如烷基磺酸类、苯磺酸类、甲基磺酸类、氟磺酸以及强酸性离子交换剂类,例如像由 US-A6646017 所披露的。来自氨基磺酸类的组的特别优选的衍生物是例如环己烷氨基磺酸类(cyclohexanesulphamic acids)。

[0025] 可以提及的有机羧酸类的实例是:饱和的以及单不饱和的或多不饱和的脂肪族单羧酸类、饱和的以及单不饱和的或多不饱和的脂肪族二羧酸以及多元羧酸类。可以提及的有机羧酸类的衍生物的实例是:它们的取代产物例如羟基羧酸类、氨基酸类、醛以及酮酸类,它们的衍生物例如羧酸酯类、羧酰胺类、腈类以及氧肟酸类、以及它们的前体例如羰基卤化物类、羧酸酐类以及烯酮类。

[0026] 特别优选的有机酸是甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸或长链的酸例如脂肪族羧酸类。同样特别优选来自多元羧酸、草酸、丙二酸、丁二酸、顺丁烯二酸、或戊二酸以及还有它们的衍生物的组的那些,例如它们的单酯类,例如甲基或乙基酯类。同样特别优选来自脂肪族单羧酸、二羧酸以及多元羧酸的衍生物的组的那些,这些衍生物另外在碳主链上具有另外的 OH 基团以及它们的衍生物,例如柠檬酸、酒石酸、苹果酸、乳酸或抗坏血酸。在此情况下,这些多元羧酸可以作为部分的烷基酯类存在并且此外可以将这些 OH 基团烷基化或同样地酯化。并且,额外的有机基团还可以通过 OH 官能度连接到这些羧酸上。

[0027] 所述羧酸类还能够以它们的盐的形式例如像钠、钾、镁或钙盐来使用。

[0028] 如果上述羧酸类具有一个对称的碳原子,不仅纯的旋光对映体而且旋光对映体或非对映异构体的混合物也可以使用。

[0029] 这些质子酸可以作为纯的物质或作为水或醇的溶液来使用。这些化合物同样可以预先溶解在二碳酸的二酯类或其他合适的溶剂中。这些质子酸还可以固定在表面上。

[0030] 此外,当然可以使用这些酸的特定的反应性前体,这些前体在水解存在时,在位产生上述的质子酸。它们的实例是例如酸性氯化物类或酸酐类。

[0031] 所述稳定剂大体上所使用的是 0.01 到 100000ppm,优选 0.1 到 10000ppm 的量,特别优选 0.1 到 3000ppm 的量,非常特别优选 0.1 到 2000ppm 的量,基于二碳酸二酯类或它们的混合物。

[0032] 根据本发明的用途的结果是,对于热的以及化学的分解反应总体上有可能使二碳酸二酯类稳定。此类分解反应发生于例如存储中。

[0033] 根据本发明被稳定的二碳酸二酯类显著之处是改进的存储稳定性。例如,以此方式稳定的二碳酸二酯类可以在室温下存储数月而不会观察到二碳酸二酯类的分解。

[0034] 本发明进一步涉及含有一种或多种具有以上示出的化学式 (I) 的二碳酸的二酯类以及一种或多种以上大体上并且优选地描述的质子酸,其大体上的量值为 0.01 到 100000ppm,优选 0.1 到 10000ppm 的量,特别优选 0.1 到 3000ppm 的量,非常特别优选 0.1 到 2000ppm 的量,基于二碳酸二酯类或它们的混合物。

[0035] 非常特别优选至少一种具有化学式 (I) 的二碳酸二酯的混合物,特别是二碳酸二甲酯和 / 或二碳酸二乙酯的酯类与一种或多种质子酸的混合物,这些质子酸来自所描述的优选的以及特别优选的无机酸系列,以及它们的衍生物以及脂肪族的单羧酸、二羧酸以及多元羧酸,这些羧酸此外带有在碳主链上的进一步的 OH 基团,例如像,柠檬酸、酒石酸、苹果酸、乳酸或抗坏血酸。

[0036] 本发明的混合物可以存储数月的一段时间而不发生其中存在的二碳酸二酯类的分解。

[0037] 本发明的混合物显著地适合于保存食品并且特别是饮料对抗微生物(例如细菌类、真菌类或酵母类)的侵染和 / 或分解。

[0038] 本发明同样涉及本发明的混合物用于食品以及饮料保存的用途。

[0039] 根据本发明这些被稳定的二碳酸的二酯类出色地适合于,例如,用于不起泡的或充二氧化碳的饮料的冷消毒剂,例如,软饮料、维生素饮料、果汁饮料、茶饮料、含醇或去醇的葡萄酒饮料、果汁混合酒(fruitpunches)或某些啤酒。常规地,为此,该二碳酸的二酯类是在接近这些饮料封装时以在 10ppm 到 250ppm 之间的量来添加。通过使用专门的计量泵来进行向这些饮料的混合。该二碳酸的二酯类的作用是为了控制一系列的微生物,例如发酵性酵母菌类、霉菌类或发酵性细菌类。在这可以提及的例子是例如酿酒酵母、生膜菌属、酒香酵母菌属(Brettanomyces spp)、短乳杆菌、布赫内氏乳酸杆菌和许多其他的菌种。

[0040] 另外,二碳酸的二酯类也发生热分解反应,特别在纯化时,例如在二碳酸的二酯类进行萃取或蒸馏时,例如,在用于二碳酸的二酯类的生产方法的情况下。通过创造性的使用质子酸,有可能以相对低的损失和相对高的纯度蒸馏二碳酸的二酯类。

[0041] 因此,本发明进一步涉及用于通过二碳酸的二酯类的蒸馏纯化的一种方法,通过将一种或多种具有上述指定的化学式 (I) 的二碳酸的二酯类与一种或多种以上总体上优选以及特别优选地提及的质子酸进行混合,总体上以 0.01ppm 到 100000ppm 的一个量,优选以 0.1ppm 到 10000ppm 的一个量,在每种情况下基于该二碳酸的二酯类或它们的混合物,并且随后在 5mbar 到 100mbar 的一个压力下,优选 10-50mbar,并且在 30℃ 到 120℃ 的一个温度下,优选在 40℃ 到 90℃ 下对该混合物进行蒸馏。对于该蒸馏考虑工业上常规的蒸馏柱。

[0042] 在该蒸馏中二碳酸的二酯类的产量常规地是 >99%。

[0043] 本发明此外涉及通过设定与高纯二碳酸的二酯类相比一个升高的质子浓度的二碳酸二酯类的稳定,这要达到 pH 小于 6.5,优选 6.0 到 -5.0 的 pH,并且特别优选 5.5 到 0。这可以通过例如创造性地添加从 0.01 到 100000ppm 的量的质子酸的而实现。

[0044] 质子的浓度是在水介质中测量,常规地是通过其中形成的氧离子来进行。作为一个常规的特征,因此定义 pH。pH 的测量可以例如在适当的样品制备之后,通过用合适的碱的滴定来进行。滴定的终点通过一个指示染料的颜色变化来表示。然而, pH 还可以通过例如一种电化学方法测定。这里,常规地使用 pH 电极,它们被称为单杆电极(one-rodelectrodes)。

[0045] 在有机液体中,取决于含水量,使用 pH 电极同样可以经常是非常可再现地测量 pH。在有机液体的情况下,另一个测量质子浓度的可能性包括一个样本的制备。例如,在二碳酸二酯类的情况下,在用超纯水萃取之后可以确定质子的浓度。二碳酸二酯类作为有机液体与少量的水进行混合,充分地混合并且将这些相进行分离。从水相的 pH 可以计算在二碳酸的二酯类中原始存在的酸的量。

[0046] 以下的实例用来说明本发明的主题,然而并非将其限制于此。

[0047] 实例

[0048] 实例 1

[0049] 对应于表 1-4 中的数据,在每种情况下一限定的高纯二碳酸的二酯的限定的量以及对应说明的添加物在装有一个磁力搅拌器的一个 10ml 的圆底烧瓶中称重量。在每种情况下使用的添加物的精确量都同样提供在这些表中。

[0050] 通过一个隔膜将该圆底烧瓶紧密地关闭。一个注孔位于这个隔膜上,在该注孔中附装一个特氟纶管,将该特氟纶管送入一个垂直的有机硅-油-填满的 50ml 的对 0.1ml 校准的滴定管。在滴定管的刻度上,可以读出由于二碳酸二酯的分解而产生的二氧化碳的量。迅速地将该烧瓶降低到一个恒温油浴中(以 500rpm 的速度搅拌)如在表 1-4 中对于相应的实验所说明。该烧瓶的浸入深度是 2.0cm。

[0051] 在相应说明的时间之后,总体上在 1、2、5、10 以及 15 分钟后,将该气体体积读出。该气体体积是二碳酸二酯类的分解以产生 CO₂ 的程度的一个指标。因此,它相反地反映了通过所测试的添加物实现的稳定程度。

[0052] 在大多数情况下,为了保证可重现性而重复这些实验。在每种情况下均存在有意义的可重现性。

[0053] 从这些附表可以得到结果。在观察的时间内,高纯的二碳酸的二酯释放了极少的二氧化碳,但即使与少量硅胶、二氧化锰或另外仅与粗糙表面例如划痕的玻璃相接触就剧烈地加速了分解。少量的稳定剂就足以有效的减少该分解。

[0054] 在温度的应力下,二碳酸二酯类释放的气体分解产物越少,就越有利于在真空下进行的蒸馏。

[0055]

[0056]

表 1
二碳酸二甲酯，添加 1670 ppm

温度	100	100	100	100	100	100	100	100	100
二碳酸二甲酯量 [g]	3	3	3	3	3	3	3	3	3
添加物 量 [mg]	无	硅胶	硅胶	硅胶	硅胶	硅胶	硅胶	硅胶	硅胶
添加 以 mg 为单位的量	无	无	水	5	H ₂ SO ₄	5	HCL	HNO ₃	高氯酸
气体释出 [ml]	0.1	1.0	2.4	0.1	0.3	1.9	4.2	6.1	23.1
1 分钟	0.2	3.4	8.0	0.3	1.6	30.0	4.5	17.1	10.9
2 分钟	0.6	20.3	26.8	4.9	10.2	6.1	0.5	1.0	0.2
5 分钟	0.8	46.1	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
10 分钟	1.3	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
15 分钟									

[0057]

温度	100	100	100	100	100	100	100	100
维果灵量 [g]	3	3	3	3	3	3	3	3
添加物	硅胶	硅胶	硅胶	硅胶	硅胶	硅胶	硅胶	硅胶
量 [mg]	10	10	10	10	10	10	10	10
添加物	L(+)-酒石							
以 mg 为单位的量	抗坏血酸	柠檬酸	L(-)苹果酸	D(-)-酒石酸 99%	石 酸 99.5% p.a	N-环己基- -氨基磺酸	乙酸	+ H ₂ SO ₄
气体释出 [ml]	5	5	5	5	5	5	2.5 + 2.5	
1 分钟	0.5	0.6	0.1	1.0 - 0.5	0.2 - 0.3	0.2	0.1	
2 分钟	1.8	1.5	0.2	2.2 - 1.5	0.6 - 0.6	1.0	0.4	
5 分钟	8.2	2.5	0.4	3.3 - 2.6	0.9 - 1.1	9.6	1.5	
10 分钟	23.9	3.7	0.9	4.2 - 3.0	1.0 - 1.2	16.1	3.4	
15 分钟	33.6	6.4	2.7	4.7 - 3.7	1.1 - 1.5	19.6	6.4	

[0058]

二碳酸二甲酯，添加 1670 ppm 的稳定剂

温度 [°C]	100	100	100	100	100	100	100
二碳酸二甲酯量[g]	3	3	3	3	3	3	3
添加物	无	硅胶	硅胶	硅胶	硅胶	硅胶	硅胶
量 [mg]		10	10	10	10	10	10
稳定剂的添加量 [mg]	无	无	水	H ₂ SO ₄ 98.0%	HCL 37.0%	HNO ₃ 65.0%	高氯酸
气体释出 [ml]			5	5	5	5	5
1 分钟	0.1	1.0	2.4	0.1	0.6	0.5	0.2
2 分钟	0.2	3.4	8.0	0.3	1.6	1.4	1.0
5 分钟	0.6	20.3	26.8	1.9	3.0	2.5	10.9
10 分钟	0.8	46.1	50.0	4.9	4.2	3.5	17.1
15 分钟	1.3	50.0	50.0	10.2	6.1	4.5	23.1

[0059]

温度 [°C]	100	100	100
二碳酸二甲酯量 [g]	3		3

温度 [°C]	100	100	100	100	100	100
二碳酸二甲酯量 [g]	3	3	3	3	3	3
添加物	硅胶	硅胶	硅胶	硅胶	硅胶	硅胶
量 [mg]	10	10	10	10	10	10
稳定剂的添加量 [mg]	抗坏血酸	柠檬酸	L(-)-苹果酸	D(-)-酒石酸 99%.	石 L(+)-酒石酸 99.5% p.a.	N-环己基-氨基磺酸 98%
	5	5	5	5	5	2.5 + 2.5
气体释出 [ml]						
1 分钟	0.5	0.6	0.1	1.0	0.2	0.1
2 分钟	1.8	1.5	0.2	2.2	0.6	0.4
5 分钟	8.2	2.5	0.4	3.3	0.9	1.5
10 分钟	23.9	3.7	0.9	4.2	1.0	3.4
15 分钟	33.6	6.4	2.7	4.7	1.1	6.4

添加物 量 [mg]	硅胶 10	硅胶 10	硅胶 10
稳定剂的添加 量 [mg]	苯磺酸 5	甲苯磺酸 5	甲烷磺酸 5
气体释出 [ml]			
1 分钟	0.5	0.7	0.6
2 分钟	1.4	1.6	1.1
5 分钟	2.5	2.6	2.0
10 分钟	3.8	4.1	2.4
15 分钟	6.0	5.3	3.2

[0060]

表 2

二碳酸二甲酯，添加 1670 ppm 的稳定剂

量 [g]	100	100	100	100	100	100	100	100	100
添加物	3	3	3	3	3	3	3	3	3
量 [mg]	二氧化锰	二氧化锰	二氧化锰	二氧化锰	二氧化锰	二氧化锰	二氧化锰	二氧化锰	二氧化锰
稳定剂的添加	10	10	10	10	10	10	10	10	10
量 [mg]	无	HCl	HNO ₃	柠檬酸	L(-)-苹果酸	L(+)-酒石酸	水		
		37.0%	65.0%			99.5% p.a.			
气体释出 [ml]									
1 分钟	3.8	0.9	0.9	2.5	0.5	2.9	7.1		
2 分钟	9.3	2.0	2.8	5.9	1.2	6.2	26.4		
5 分钟	21.7	6.9	7.4	8.8	2.7	9.0	35.4		
10 分钟	31.1	9.6	13.6	11.7	3.9	10.5	46.1		
15 分钟	41.5	12.2	19.6	15.9	5.3	11.2	50.0		

[0061] 表 3

[0062] 二碳酸二甲酯,添加 1670ppm 的稳定剂

[0063]

温度 [°C]	100	100	100
二碳酸二甲酯量 [g]	3	3	3
添加物	无	烧瓶的表面高度内部划痕	烧瓶的表面高度内部划痕
稳定剂的添加量 [mg]	无	无	L(+)-酒石酸 5
气体放出 [ml]			
1 分钟	0.1	0.7	0.6
2 分钟	0.2	1.3	1.4
5 分钟	0.5	2.2	2.1
10 分钟	1.3	3.8	2.7
15 分钟	2.7	5.7	3.0

[0064] 表 4

[0065] 二碳酸二甲酯, 添加 <1000DDm 的稳定剂

[0066]

温度 [°C]	100	100	100	100	100
二碳酸二甲酯量 [g]	3	3	3	3	3
添加物	硅胶	硅胶	硅胶	硅胶	硅胶
量 [mg]	10	10	10	10	10
稳定剂的添加	100 ppm 苹果酸	10ppm H ₂ SO ₄ 98.0%	100ppm H ₂ SO ₄ 98.0%	100ppm L(+)-酒石酸	100ppm HNO ₃ 65.0%
气体释出 [ml]					
1 分钟	0.2	0.7	0.9	0.4	0.2
2 分钟	1.4	1.9	1.5	1.7	0.6
5 分钟	14.3	11.2	2.7	16.1	2.5
10 分钟	40.4	33.5	4.2	38.7	34.4
15 分钟			15.5		

[0067] 实例 2

[0068] 实验性地测量了稳定性与由 pH 电极直接确定的 pH 之间的关联性。高纯的二碳酸二甲酯首先与不同量的酸或碱进行混合。然后使用来自 Mettler Toledo, Model Inlab1010 的 pH 电极 (单杆电极) 直接测量所确立的 pH。电极预先用缓冲溶液进行校准。在此基础上与实例 1 中的过程相类似的方式将不稳定性确定为 pH 的一个函数。对于释出的二氧化碳的对应值见该表。可以看到质子含量与稳定性之间的一种清晰相关性。同样地, 确定了在用超纯水萃取之后的二碳酸的二酯类中存在的无机酸的量。为此, 用少量的高纯水萃取二碳酸二甲酯并且在相分离之前或之后使用玻璃电极测量在这个水中的 pH。此后, 将 pH 转化成原始的二碳酸酯的体积。这一过程给出相同的值以及 pH 电极较小的飘移。在 pH 的测定过程中, 将溶液用氩进行清洗以防止 pH 值受到二氧化碳的影响。

[0069] 二碳酸二甲酯, pH 依赖性

[0070]

温度 [°C]	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
二碳酸二甲酯 量 [g]	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
添加物 量 [mg]	硅胶 1 10	硅胶 1 10	硅胶 1 10	硅胶 1 10	硅胶 1 10	硅胶 1 10	硅胶 1 10	硅胶 1 10	硅胶 1 10	硅胶 1 10
测定的 pH	-1	0.6	2.6	3.9	4.2	5.9	6.3	7.9	8.4	9.5
气体 放出 [ml]	0.3 0.6 1.0	0.1 0.4 1.0	1.1 2.2 5.3	0.3 1.2 5.6	0.7 1.9 13.4	0.4 1.8 13.3	1.0 7.8 29.6	1.9 18.2 49.2	3.3 30.9 50.0	6.4 42.5 50.0
1 分钟	1.4	1.9	8.2	22.2	37.3	37.2	50.0	50.0	50.0	50.0
2 分钟										
5 分钟	1.8	3.3	10.9	35.2	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
10 分 钟										
15 分 钟										