

(11) Número de Publicação: **PT 2016041 E**

(51) Classificação Internacional:

C07C 68/08 (2013.01) **C07C 69/96** (2013.01)
A23L 2/44 (2013.01) **A23L 3/3463** (2013.01)
A23L 3/3517 (2013.01) **A23L 3/358**
(2013.01)
C12H 1/14 (2013.01)

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: 2007.04.11	(73) Titular(es): LANXESS DEUTSCHLAND GMBH 51369 LEVERKUSEN DE
(30) Prioridade(s): 2006.04.22 DE 102006018845	
(43) Data de publicação do pedido: 2009.01.21	(72) Inventor(es): JOHANNES KAULEN ERASMUS VOGL STEFFEN KAHLERT DE DE DE
(45) Data e BPI da concessão: 2013.08.07 170/2013	(74) Mandatário: JOSÉ RAUL DE MAGALHÃES SIMÕES RUA CASTILHO, 167 - 2.º 1070-050 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **ESTABILIZAÇÃO DE DIÉSTERES DE ÁCIDO DICARBOXÍLICO COM ÁCIDOS PROTÓNICOS**

(57) Resumo:

COM A UTILIZAÇÃO DE ÁCIDOS PROTÓNICOS CONSEGUE ESTABILIZARSE O DIÉSTER DE ÁCIDO DICARBOXÍLICO AO LONGO DE MUITO TEMPO, CONTRA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA E QUÍMICA. AS MISTURAS DE DIÉSTER DE ÁCIDO DICARBOXÍLICO E DE ÁCIDOS PROTÓNICOS SÃO ADEQUADAS DE FORMA EXTRAORDINÁRIA À CONSERVAÇÃO DE ALIMENTOS.

RESUMO

ESTABILIZAÇÃO DE DIÉSTERES DE ÁCIDO DICARBOXÍLICO COM ÁCIDOS PROTÓNICOS

Com a utilização de ácidos protónicos consegue estabilizar-se o diéster de ácido dicarboxílico ao longo de muito tempo, contra decomposição térmica e química. As misturas de diéster de ácido dicarboxílico e de ácidos protónicos são adequadas de forma extraordinária à conservação de alimentos.

DESCRIÇÃO

ESTABILIZAÇÃO DE DIÉSTERES DE ÁCIDO DICARBOXÍLICO COM ÁCIDOS PROTÓNICOS

A presente invenção refere-se à utilização de ácidos protónicos como estabilizadores para diéster de ácido dicarboxílico, misturas que contenham diéster de ácido dicarboxílico e ácidos protónicos bem como a utilização destas misturas para conservação de alimentos, bebidas e materiais.

Os diésteres de ácido dicarboxílico são utilizados, entre outras coisas, para a conservação de alimentos, especialmente bebidas, como componentes de reagentes antimicrobianos, para desativação de enzimas em processos de fermentação, ou para a síntese de químicos finos ou polímeros. Os diésteres de ácido dicarboxílico podem ainda ser utilizados, p. ex. como catalisadores para oxidação de aminas ou para síntese, por exemplo na utilização de grupos de proteção.

É conhecido que a estabilidade dos diésteres de ácido dicarboxílico pode ser relativamente reduzida à temperatura ambiente e especialmente no caso de uma temperatura ambiente aumentada. Especialmente durante a purificação, por exemplo, uma limpeza de destilação, ou durante um armazenamento mais prolongado, pode levar à decomposição dos diésteres de ácido dicarboxílico. Esta decomposição pode diminuir a qualidade e a pureza dos diésteres de ácido dicarboxílico. Além disso, a decomposição avança mais

rapidamente quanto mais impurezas existem. Uma elevada pureza bem como uma estabilização dos diésteres de ácido dicarboxílico é assim algo muito desejável.

Do estado atual da técnica já são conhecidos processos para melhoramento da estabilidade térmica de diésteres de ácido dicarboxílico. Assim propõe-se, por exemplo, estabilizar dialquildióéster de ácido dicarboxílico através da adição de sulfatos de metal (ver JP-A 48-4016). Existe aqui contudo uma desvantagem que é o facto de os sulfatos de metal serem pouco miscíveis ou dificilmente miscíveis com os dialquildióésteres de ácido dicarboxílico.

É ainda conhecida a estabilização de dialquildióéster de ácido dicarboxílico através da adição de compostos de boro (ver JP-A 46-37810). Neste caso a desvantagem é especialmente a toxicidade dos respetivos compostos de boro. Uma aplicação em alimentos não pode ser equacionada para este aditivo.

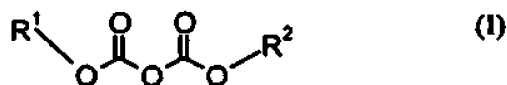
Além disso foram propostos compostos carbonílicos bem como compostos carbonílicos heteroanálogos, como aditivos para aumentar a estabilidade em armazenamento para soluções de diésteres de ácido dicarboxílico em relação aos solventes inertes de diésteres de ácido dicarboxílico (ver DE-A 3 231 397). Em todo o caso, as soluções de dialquildióésteres de ácido dicarboxílico em solventes apróticos são raramente consideradas para alimentos. Além disso, obtêm-se efeitos estabilizadores apenas com quantidades de aditivos relativamente grandes percentualmente.

Existe assim a necessidade de estabilizadores, que sejam adequados, para proteger eficazmente os diésteres de ácido dicarboxílico contra a decomposição térmica.

Surpreendentemente descobriu-se agora, que os diésteres de ácido dicarboxílico, através da adição de ácidos protónicos podem ser estabilizados contra reações de degradação térmica e/ou química, como, por exemplo, as que podem ocorrer durante o armazenamento ou limpeza de destilação.

Objeto da presente invenção é assim a utilização de pelo menos um ácido protónico da série dos ácidos inorgânicos ou ácidos carboxílicos orgânicos e respetivos derivados, em que no caso dos ácidos carboxílicos orgânicos estes se tratam de ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados e mono ou polinsaturados e ácidos di- e policarboxílicos saturados e mono ou polinsaturados e no caso dos respetivos derivados estes se tratam de ácidos hidroxâmicos, ácidos hidroxicarboxílicos e ácidos de aldeídos e cetonas, para estabilização dos diésteres de ácido dicarboxílico contra reações de degradação químicas e/ou térmicas, em que os ácidos protónicos ou respetivas misturas são utilizados numa quantidade de 0.01 a 100000 ppm relativamente ao diéster de ácido dicarboxílico ou respetivas misturas.

No caso dos diésteres de ácido dicarboxílico estes tratam-se preferencialmente de compostos da fórmula geral
(1)



em que

R^1 e R^2 independentemente representam C_1 - C_8 -alquil, cicloalquil, C_2 - C_8 -alquenil, C_2 - C_8 -alquinil ou benzil de cadeia linear ou ramificados,

que, caso necessário, é substituído uma ou várias vezes, de forma semelhante ou diversa por halogénio; nitro; ciano; C_1 - C_6 -alcoxi; dialquilamino; ou representam fenil, que, caso necessário, é substituído uma ou várias vezes, de forma semelhante ou diversa por: halogénio; nitro; ciano; alquil; halogenoalquil; alcoxi; halogenoalcoxi; acil; aciloxi; alcóxicarbonil; carboxil, preferencialmente

R^1 e R^2 representam, independentemente, C_1 - C_8 -alquil ou C_2 - C_8 -alquenil ou benzil de cadeia linear ou ramificada, e de forma especialmente preferencial

R^1 e R^2 representam, independentemente, C_1 - C_5 -alquil ou C_3 -alquenil ou benzil e de forma especialmente preferencial

R^1 e R^2 representam, independentemente, metilo, etilo, isopropilo, tert.-butilo, tert.-amil, alil ou benzil.

No caso dos estabilizadores de acordo com a invenção trata-se de ácidos protónicos de diferentes densidades.

Como ácidos protónicos preferenciais consideram-se, por exemplo, os ácidos inorgânicos frequentemente utilizados na técnica, e respetivos derivados bem como ácidos carboxílicos orgânicos e respetivos derivados.

Os ácidos inorgânicos especialmente preferenciais são

o ácido clorídrico, o ácido sulfúrico, o ácido sulfuroso, o ácido nítrico, o ácido nitroso, ácido hipocloroso, ácido cloroso, ácido clórico, ácido perclórico e semelhantes. Os ácidos são utilizados normalmente como soluções aquosas.

Como exemplos para derivados dos ácidos inorgânicos (ácido sulfúrico e ácidos sulfurosos) são especialmente referidos os ácidos sulfônicos, os ácidos sulfínicos e os ácidos de sulfamidas. Os derivados especialmente preferenciais da série de ácidos sulfônicos são, por exemplo os ácidos alquilsulfônicos, os ácidos fenilsulfônicos, o ácido metilsulfônico, o ácido fluorosulfônico e demineralizadores fortemente ácidos como são, por ex., conhecidos da patente US-A 6646017. Os derivados especialmente preferenciais da série dos ácidos de sulfamidas são, por exemplo, os ácidos de ciclohexanosulfamidas.

Como ácidos carboxílicos orgânicos devem ser referidos: ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados e mono ou polinsaturados, ácidos di- e poli-carboxílicos alifáticos saturados e mono ou polinsaturados. Como derivados dos ácidos carboxílicos orgânicos devem ser referidos: ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos de aldeídos e cetonas e ácidos hidroxâmicos.

Os ácidos carboxílicos orgânicos especialmente preferenciais são o ácido fórmico, o ácido acético, o ácido propiônico, o ácido butírico, o ácido valérico, o ácido caproico, o ácido heptoico ou ácidos de cadeia longa como ácidos gordos. Igualmente especialmente preferenciais são,

da série dos múltiplos ácidos carboxílicos, o ácido oxálico, o ácido malónico, o ácido succínico, o ácido maleico ou o ácido glutárico bem como respectivos derivados, por exemplo os respectivos monoésteres, como o éster de metilo ou etilo. Igualmente especialmente preferenciais são os derivados da série dos ácidos mono- di- e policarboxílicos alifáticos, que na estrutura do dióxido de carbono, suportam adicionalmente outros grupos de hidróxidos e respectivos derivados, como, por exemplo o ácido cítrico, o ácido tartárico, o ácido málico, o ácido láctico ou os ácidos ascórbicos. Aqui, os múltiplos ácidos carboxílicos podem existir como alquil-ésteres e adicionalmente os grupos de hidróxidos podem ser alquilados ou esterificados. Também outros resíduos orgânicos podem estar ligados através das funcionalidades de hidróxidos aos ácidos carboxílicos.

Os ácidos carboxílicos referidos podem ser utilizados sob a forma de sais, como por exemplo, sódio, potássio, magnésio ou cálcio.

Desde que os ácidos carboxílicos referidos disponham de um átomo de carbono assimétrico, podem aplicar-se tanto enantiómeros puros como também misturas de enantiómeros ou diastereómeros.

Os ácidos protónicos podem ser aplicados como substâncias puras ou como soluções aquosas ou alcoólicas. Da mesma forma os compostos podem ser previamente dissolvidos nos diésteres de ácido dicarboxílico ou outros solventes adequados. Os ácidos protónicos podem ser também

imobilizados sobre superfícies.

Além disso, pode naturalmente utilizar-se *in situ* também os níveis reativos dos ácidos que na presença de água hidrolisam para os ácidos protónicos acima referidos. Exemplos disto são os cloretos de ácidos ou anidros de ácidos.

Os estabilizadores referidos, são em geral, utilizados numa quantidade de 0,01 a 100 000 ppm, preferencialmente numa quantidade de 0,1 a 10 000 ppm, especialmente preferencial numa quantidade de 0,1 a 3000 ppm, mais especialmente preferencial numa quantidade de 0,1 a 2000 ppm em relação ao diéster de ácido dicarboxílico ou respetivas misturas.

Com a utilização, de acordo com a invenção, consegue estabilizar-se o diéster de ácido dicarboxílico em geral contra reações de degradação térmicas e químicas. Essas reações de degradação ocorrem, por exemplo, durante o armazenamento.

Os diésteres de ácido dicarboxílico, de acordo com a invenção, caracterizam-se por uma estabilidade melhorada ao armazenamento. Assim podem armazenar-se durante vários meses os diésteres de ácido dicarboxílico estabilizados a uma temperatura ambiente, sem ter de se observar a decomposição dos diésteres de ácido dicarboxílico.

Outro objeto da presente invenção são as misturas que contêm um ou mais diésteres de ácido dicarboxílico da

fórmula acima referida (I) e um ou mais dos ácidos protónicos preferencialmente descritos em geral, utilizados numa quantidade de 0,01 a 100 000 ppm, preferencialmente numa quantidade de 0,1 a 10 000 ppm, especialmente preferencial numa quantidade de 0,1 a 3000 ppm, mais especialmente preferencial numa quantidade de 0,1 a 2000 ppm em relação ao diéster de ácido dicarboxílico ou respetivas misturas.

Especialmente preferencial são as misturas de, pelo menos, um diéster de ácido dicarboxílico da fórmula (I), especialmente de dicarbonato dimetílico e/ou de dicarbonato dietílico com um ou mais ácidos protónicos da série dos ácidos inorgânicos descritos preferenciais e especialmente preferenciais e respetivos derivados e os ácidos mono- di- e policarboxílicos alifáticos, que na estrutura do dióxido de carbono, suportam adicionalmente outros grupos de hidróxidos, como, por exemplo o ácido cítrico, o ácido tartárico, o ácido málico, o ácido lático ou os ácidos ascórbicos.

As misturas de acordo com a invenção podem ser armazenadas durante um período de tempo de vários meses sem provocar uma decomposição do diéster de ácido dicarboxílico que contém.

As misturas de acordo com a invenção adequam-se excecionalmente à conservação de alimentos e especialmente bebidas contra a acumulação e/ou decomposição por microrganismos, como por exemplo bactérias, fungos e leveduras.

Igualmente objeto da presente invenção é a utilização das misturas de acordo com a invenção para conservação de alimentos e bebidas.

Os diésteres de ácido dicarboxílico estabilizados, de acordo com a invenção, adequam-se, por exemplo, de forma excecional como meios de esterilização a frio para bebidas sem gás e com gás bem como Soft-Drinks, bebidas vitaminadas, sumos de frutas, ice-teas, bebidas de vinho com e sem álcool, refrigerantes ou a maior parte das cervejas. Normalmente, para esse efeito os diésteres de ácido dicarboxílico são adicionados em quantidades entre 10 e 250 ppm próximo da altura do engarrafamento das bebidas. A mistura nas bebidas faz-se por intermédio de bombas doseadoras especiais. Os diésteres de ácido dicarboxílico atuam assim de forma controlada sobre uma série de microrganismos como leveduras de fermentação, bolores ou bacterias de fermentação. Por exemplo, encontram-se entre estas *Saccharomyces cerevisiae*, *Mycoderma*, *Brettanomyces* spp, *Lactobacillus brevis*, *Lactobacillus buchneri* e muitas outras.

As reações de degradação térmica dos diésteres de ácido dicarboxílico ocorrem, ainda, especialmente também na altura da purificação, por exemplo, na altura da extração ou destilação de diésteres de ácido dicarboxílico, tal como são, por exemplo, implementados no contexto dos processos de fabrico de diésteres de ácido dicarboxílico. Com a utilização, de acordo com a invenção, de ácidos protónicos, consegue-se destilar os diésteres de ácido dicarboxílico, com perdas pequenas e com grande pureza.

Outro objeto da presente invenção é assim um processo para uma limpeza de destilação de diésteres de ácido dicarboxílico, em que se adiciona um ou mais diésteres de ácido dicarboxílico da fórmula (I) acima referida com um ou mais dos ácidos protónicos acima referidos e preferenciais e especialmente preferenciais, no geral numa quantidade de 0.01 a 100 000 ppm, preferencialmente numa quantidade de 0.1 a 10 000 ppm, relativamente a diésteres de ácido dicarboxílico ou respetivas misturas, e em seguida se destila mistura com uma pressão de 5 a 100 mbar, preferencialmente de 10-50 mbar e uma temperatura de 30 e 120°C, preferencialmente entre 40 e 90°C. Para destilação utilizam-se as colónias de destilação habituais da técnica.

A exploração de diéster de ácido dicarboxílico no caso de destilação é normalmente > 99%.

A estabilização de diésteres de ácido dicarboxílico pode ocorrer através da utilização de uma concentração de protões aumentada - em comparação com os diésteres de ácido dicarboxílico altamente puros - para um valor de pH inferior a 6,5, preferencialmente para um valor de pH de 6,0 a menos 5.0 e de forma especialmente preferencial de 5,5 a 0. Isto pode ser obtido, por exemplo, através da adição, de acordo com a invenção, de ácidos protónicos em quantidade de 0,01 a 100 000 ppm.

A medição da concentração de protões ocorre em meios aquosos normalmente através dos iões de oxónios que neles se formam. Como parâmetro habitual foi assim definido o valor de pH. A medição do valor de pH pode, por exemplo,

ocorrer após preparação adequada da sonda, através de titulação com as bases adequadas. O ponto final da titulação é assim indicado normalmente através de uma alteração de cor de um pigmento indicador. A medição de pH pode contudo, ocorrer, por exemplo, também de formas eletroquímicas. Utilizam-se neste caso habitualmente os elétrodos de pH, denominadas cadeias de medição de uma tira.

Nos líquidos orgânicos, pode, consoante o teor de humidade, medir-se um valor de pH também com elétrodos de pH facilmente reproduzíveis. Uma outra possibilidade de medir a concentração de protões no caso de líquidos orgânicos é a de preparação da amostra. Por exemplo, no caso dos diésteres de ácido dicarboxílicos tem de se confirmar a concentração de protões após extração com água ultrapura. Assim, os diésteres de ácido dicarboxílicos sob a forma de líquidos orgânicos são adicionados a um pouco de água, bem misturados e separados em fases. A partir do valor de pH da fase aquosa, pode calcular-se a quantidade de ácido originalmente disponível no diéster de ácido dicarboxílico.

Os seguintes exemplos servem para explicar o objeto da presente invenção sem contudo se limitar aos mesmos.

Exemplos

Exemplo 1

De acordo com as indicações nas tabelas 1 - 4 foram

pesadas quantidades definidas de um diéster de ácido dicarboxílico determinado, altamente puro e os respectivos aditivos adicionados num balão de fundo redondo de 10 ml com agitador magnético. As quantidades de aditivos precisas utilizadas estão igualmente indicadas na tabela.

O balão de fundo redondo foi firmemente fechado com um septo. Neste septo encontrava-se uma abertura, na qual estava preso um tubo de Teflon, que foi orientado para uma bureta de 50 ml, calibrada para 0,1 ml colocada na vertical e cheia de óleo de silicone. Na escala da bureta podia ler-se a quantidade de dióxido de carbono que se formou através da decomposição do diéster de ácido dicarboxílico. O balão foi em seguida imediatamente colocado, tal como indicado nas tabelas 1 - 4 para o respetivo teste, num banho de óleo com temperatura constante (agitado com 500 rpm). A profundidade de imersão do balão foi de 2,0 cm.

Após o tempo indicado, em regra após 1, 2, 5, 10 e 15 minutos, foi lido o volume do gás. O volume do gás é uma medida para o grau de decomposição do diéster de ácido dicarboxílico em CO_2 . Representa assim, de forma inversa o grau de estabilização através dos aditivos testados.

Em muitos casos repetiu-se a tentativa de garantir a reprodutibilidade. Obteve-se uma significativa reprodutibilidade.

Os resultados podem ser consultados nas tabelas em anexo. O diéster de ácido dicarboxílico altamente puro libertou, no tempo observado, pouco dióxido de carbono,

sendo que, em contacto com quantidades reduzidas de silicagel, pirolusite ou apenas superfícies grosseiras, como vidro riscado, a decomposição acelerou drasticamente. Quantidades reduzidas de estabilizadores foram suficientes para reduzir efetivamente a decomposição.

Quanto menos produtos de decomposição gasosos do diéster de ácido dicarboxílico ocorrerem sob carga de temperatura tanto mais proveitosa é uma destilação por vácuo.

Tabela 1**Dicarbonato dimetílico, 1670 ppm aditivo**

Temperatura	100	100	100	100	100	100	100
Quantidade de dicarbonato dimetílico [g]	3	3	3	3	3	3	3
Aditivo	sem	Silicagel	Silicagel	Silicagel	Silicagel	Silicagel	Silicagel
Quantidade [mg]		10	10	10	10	10	10
Aditivo	sem	sem	Água	H ₂ SO ₄	HCL 37,0 %	HNO3 65,0%	Ácido perclórico
Quantidade em mg			5	5	5	5	5
Formação de gás [ml]							
Minutos 1	0,1	1,0	2,4	0,1	0,6	0,5	0,2
Minutos 2	0,2	3,4	8,0	0,3	1,6	1,4	1,0
Minutos 5	0,6	20,3	26,8	1,9	3,0	2,5	10,9
Minutos 10	0,8	46,1	50,0	4,9	4,2	3,5	17,1
Minutos 15	1,3	50,0	50,0	10,2	6,1	4,5	23,1

Tabela 1 (Continuação)**Dicarbonato dimetílico, 1670 ppm aditivo**

Temperatura	100	100	100	100	100	100	100
Quantidade de velcorin [g]	3	3	3	3	3	3	3
Aditivo	Silicagel	Silicagel	Silicagel	Silicagel	Silicagel	Silicagel	Silicagel
Quantidade [mg]	10	10	10	10	10	10	10
Aditivo	Ácido ascórbico	Ácido cítrico	Ácido málico	D(-)-Ácido tartárico 99%	L(+)-ácido tartárico 99,5 % p.a.	Ácido N-ciclo-hexil-sulfâmico	Ácido acético +H ₂ SO ₄
Quantidade em mg	5	5	5	5	5	5	2,5 + 2,5
Formação de gás [ml]							
Minutos 1	0,5	0,6	0,1	1,0-0,5	0,2 - 0,3	0,2	0,1
Minutos 2	1,8	1,5	0,2	2,2 - 1,5	0,6 - 0,6	1,0	0,4
Minutos 5	8,2	2,5	0,4	3,3 - 2,6	0,9-1,1	9,6	1,5
Minutos 10	23,9	3,7	0,9	4,2 - 3,0	1,0-1,2	16,1	3,4
Minutos 15	33,6	6,4	2,7	4,7-3,7	1,1 - 1,5	19,6	6,4

Tabela 1 (continuação)**Dicarbonato dimetílico, 1670 ppm aditivo estabilizador**

Temperatura [°C]	100	100	100	100	100	100	100
Dicarbonato dimetílico	3	3	3	3	3	3	3
Quantidade [g]							
Aditivo	sem Silicagel	Silicagel	Silicagel	Silicagel	Silicagel	Silicagel	Silicagel
Quantidade [mg]		10	10	10	10	10	10
Aditivo Estabilizador	sem	sem	Água	H ₂ SO ₄ 98,0 %	HCL 37,0 %	HNO ₃ 65,0%	Ácido perclórico
Quantidade [mg]			5	5	5	5	5
Formação de gás [ml]							
Minutos 1	0,1	1,0	2,4	0,1	0,6	0,5	0,2
Minutos 2	0,2	3,4	8,0	0,3	1,6	1,4	1,0
Minutos 5	0,6	20,3	26,8	1,9	3,0	2,5	10,9
Minutos 10	0,8	46,1	50,0	4,9	4,2	3,5	17,1
Minutos 15	1,3	50,0	50,0	10,2	6,1	4,5	23,1

Tabela 1 (continuação)**Dicarbonato dimetílico, 1670 ppm aditivo**

Temperatura [°C]	100	100	100	100	100	100	100
Quantidade de dicarbonato dimetílico [g]	3	3	3	3	3	3	3
Aditivo	Silicagel	Silicagel	Silicagel	Silicagel	Silicagel	Silicagel	Silicagel
Quantidade [mg]	10	10	10	10	10	10	10
Aditivo	Ácido	Ácido	L(-)-	D(-)-	L(+)-	N-	Ácido
Estabilizador	ascórbico	cítrico	ácido málico	ácido tartárico 99%	ácido tartárico 99,5 % p.a.	Ácido de ciclohexilsulfamina	acético +H ₂ SO ₄ 98,0%
Quantidade [mg]	5	5	5	5	5	5	2,5 + 2,5
Formação de gás [ml]							
Minutos 1	0,5	0,6	0,1	1,0	0,2	0,2	0,1
Minutos 2	1,8	1,5	0,2	2,2	0,6	1,0	0,4
Minutos 5	8,2	2,5	0,4	3,3	0,9	9,6	1,5
Minutos 10	23,9	3,7	0,9	4,2	1,0	16,1	3,4
Minutos 15	33,6	6,4	2,7	4,7	1,1	19,6	6,4

Tabela 1 (continuação)

dicarbonato dimetílico 1670 ppm aditivo

Temperatura [°C]	100	100	100
Dicarbonato dimetílico Quantidade [mg]	3	3	3
Aditivo	Silicagel	Silicagel	Silicagel
Quantidade [mg]	10	10	10
Aditivo Estabilizador	Ácido benzosulfônico	Ácido toluolsulfônico	Ácido metilsulfônico
Quantidade [mg]	5	5	5
Formação de gás [ml]			
Minutos 1	0,5	0,7	0,6
Minutos 2	1,4	1,6	1,1
Minutos 5	2,5	2,6	2,0
Minutos 10	3,8	4,1	2,4
Minutos 15	6,0	5,3	3,2

Tabela 2

Dicarbonato dimetílico 1670 ppm aditivo estabilizador							
Temperatura [°C]	100	100	100	100	100	100	100
Quantidade de dicarbonato dimetílico [g]	3	3	3	3	3	3	3
Aditivo	Pirolusite	Pirolusite	Pirolusite	Pirolusite	Pirolusite	Pirolusite	Pirolusite
Quantidade [mg]	10	10	10	10	10	10	10
Aditivo Estabilizador	sem	HCl 37,0%	HNO ₃ 65,0%	Ácido cítrico	L(-)-ácido málico	L(+)-ácido tartárico 99,5 % p.a.	Água
Quantidade [mg]		5	5	5	5	5	5
Formação de gás [ml]							
Minutos 1	3,8	0,9	0,9	2,5	0,5	2,9	7,1
Minutos 2	9,3	2,0	2,8	5,9	1,2	6,2	26,4
Minutos 5	21,7	6,9	7,4	8,8	2,7	9,0	35,4
Minutos 10	31,1	9,6	13,6	11,7	3,9	10,5	46,1
Minutos 15	41,5	12,2	19,6	15,9	5,3	11,2	50,0

Tabela 3

Dicarbonato dimetílico, 1670 ppm aditivo estabilizador			
Temperatura [°C]	100	100	100
Quantidade de dicarbonato dimetílico [g]	3	3	3
Aditivo	sem	Superfície do balão, muito riscada no interior	Superfície do balão, muito riscada no interior
Aditivo estabilizador	sem	sem	L(+)-ácido tartárico
Quantidade [mg]			5
Formação de gás [ml]			
Minutos 1	0,1	0,7	0,6
Minutos 2	0,2	1,3	1,4
Minutos 5	0,5	2,2	2,1
Minutos 10	1,3	3,8	2,7
Minutos 15	2,7	5,7	3,0

Tabela 4

Dicarbonato dimetílico, <1000 ppm aditivo estabilizador					
Temperatura [°C]	100	100	100	100	100
Quantidade de dicarbonato dimetílico [g]	3	3	3	3	3
Aditivo	Silicagel	Silicagel	Silicagel	Silicagel	Silicagel
Quantidade [mg]	10	10	10	10	10
Aditivo Estabilizador	100 ppm ácido málico	10 ppm H ₂ SO ₄ 98,0%	100 ppm H ₂ SO ₄ 98,0%	100 ppm L(+)-ácido tartárico	100 ppm HNO ₃ 65,0%
Formação de gás [ml]					
Minutos 1	0,2	0,7	0,9	0,4	0,2
Minutos 2	1,4	1,9	1,5	1,7	0,6
Minutos 5	14,3	11,2	2,7	16,1	2,5
Minutos 10	40,4	33,5	4,2	38,7	34,4
Minutos 15			15,5		

Exemplo 2:

A relação entre a estabilização e o valor de pH determinado diretamente com um eletrodo de pH, foi medida a título experimental. Ao dialquildiestér de ácido dicarboxílico altamente puro foram em seguida adicionadas quantidades diferentes de ácidos ou bases. O valor de pH daí resultante foi medido diretamente com um eletrodo de e pH (cadeia de medição de uma tira) da firma Mettler Toledo, modelo Inlab 1010. O eletrodo foi previamente mergulhado em soluções tampão. A partir daí, determinou-se a decomposição dependendo do valor de pH experimentalmente, tal como no anterior exemplo 1. Os valores respectivos para a formação de dióxido de carbono encontram-se na tabela. Identifica-se uma relação clara entre o teor de prótons e a estabilidade. Igualmente conseguiu-se determinar no diéster de ácido dicarboxílico quantidades de ácidos orgânicos presentes após extração com água ultrapura. Para esse efeito, o dialquildiestér de ácido dicarboxílico é extraído com um pouco de água ultrapura e medido nesta água antes ou depois da separação de fase do valor de pH com o eletrodo de vidro. Em seguida, o valor de pH é calculado para o volume de dicarbonato original. Este processo deu valores idênticos e menos Drift do eletrodo de pH. As soluções foram lavadas nas determinações de pH com argão para impedir influências do valor de pH pelo dióxido de carbono.

Dicarbonato dimetílico, dependência do pH

Temperatura [°C]	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Dicarbonato dimetílico										
Quantidade [g]	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Aditivo	Silicagel	Silicagel	Silicagel	Silicagel	Silicagel	Silicagel	Silicagel	Silicagel	Silicagel	Silicagel
Quantidade [mg]	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Valor de pH medido	-1	0,6	2,6	3,9	4,2	5,9	6,3	7,9	8,4	9,5
Formação de gás [ml]										
Minutos 1	0,3	0,1	1,1	0,3	0,7	0,4	1,0	1,9	3,3	6,4
Minutos 2	0,6	0,4	2,2	1,2	1,9	1,8	7,8	18,2	30,9	42,5
Minutos 5	1,0	1,0	5,3	5,6	13,4	13,3	29,6	49,2	50,0	50,0
Minutos 10	1,4	1,9	8,2	22,2	37,3	37,2	50,0	50,0	50,0	50,0
Minutos 15	1,8	3,3	10,9	35,2	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0

REFERÊNCIAS CITADAS NA DESCRIÇÃO

A presente listagem de referências citadas pela requerente é apresentada meramente por razões de conveniência para o leitor. Não faz parte da patente de invenção europeia. Embora se tenha tomado todo o cuidado durante a compilação das referências, não é possível excluir a existência de erros ou omissões, pelos quais o EPO não assume nenhuma responsabilidade.

Patentes de invenção citadas na descrição

- JP 48004016 A [0004]
- JP 46037810 A [0005]
- DE 3231397 A [0006]
- US 6646017 A [0014]

Lisboa 30 de Agosto de 2013

REIVINDICAÇÕES

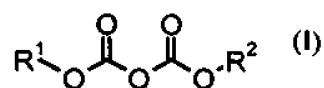
1. Utilização de, pelo menos, um ácido protónico da série dos ácidos inorgânicos e dos ácidos carboxílicos orgânicos e respetivos derivados, em que no caso dos ácidos carboxílicos orgânicos, estes se tratam de ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados e mono ou polinsaturados e ácidos di e policarboxílicos alifáticos saturados e mono ou polinsaturados e respetivos derivados, de ácidos hidroxâmicos, ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos aldeídos-cetonas, para estabilização de diésteres de ácido dicarboxílico contra reações de degradação química e térmica, **caracterizada por** os ácidos protónicos e respetivas misturas serem utilizados numa quantidade de 0.01 a 100 000 ppm em relação ao diéster de ácido dicarboxílico ou respetivas misturas.

2. Utilização, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada por**, no caso dos ácidos inorgânicos, estes se tratarem de ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido nítrico, ácido nitroso, ácido hipocloroso, ácido cloroso, ácido clórico, ácido perclórico.

3. Utilização de acordo com pelo menos uma das reivindicações 1 e 2 **caracterizada por**, no caso dos derivados dos ácidos inorgânicos, estes se tratarem de ácidos alquilsulfónicos, ácidos fenilsulfónicos, ácido metilsulfónico, ácidos fluorosulfónico e demineralizadores fortemente ácidos.

4. Utilização de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizada por**, no caso de ácidos carboxílicos orgânicos, estes se tratarem de ácido fórmico, ácido acético, ácido propiônico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido heptoico, ácidos gordos de cadeia longa saturados e insaturados, ácido oxálico, ácido malónico, ácido sucínico, ácido maleico, ácido glutárico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido málico, ácido láctico ou ácido ascórbico e respetivos derivados.

5. Utilização de acordo com pelo menos uma das reivindicações 1 a 4 **caracterizada por**, no caso de diésteres de ácido dicarboxílico se tratarem de compostos da fórmula geral



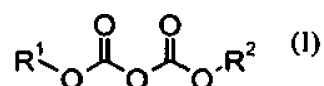
em que R^1 e R^2 independentemente representam C_1 - C_8 -alquil, cicloalquil, C_2 - C_8 -alquenil, C_2 - C_8 -alquinil ou benzil de cadeia linear ou ramificados, que, caso necessário, é substituído uma ou várias vezes, de forma semelhante ou diversa por halogénio; nitro; ciano; C_1 - C_6 -alcoxi; dialquilamino; ou representam fenil, que, caso necessário, é substituído uma ou várias vezes, de forma semelhante ou diversa por halogénio; nitro; ciano; alquil; halogenoalquil; alcoxi; halogenoalcoxi; acil; aciloxi; alcóxicarbonil; carboxil.

6. Utilização de acordo com pelo menos uma das reivindicações 1 a 5 **caracterizada por**, no caso de

diésteres de ácido dicarboxílico estes se tratarem de dimetilester de ácido dicarboxílico ou dialquildióster de ácido dicarboxílico.

7. Utilização de acordo com pelo menos uma das reivindicações 1 a 6 **caracterizada por**, relativamente à estabilização contra reações de degradação, esta se aplicar à preparação, extração, destilação ou armazenamento.

8. Misturas que contêm um ou mais diésteres de ácido dicarboxílico da fórmula geral



em que R^1 e R^2 independentemente representam $\text{C}_1\text{-C}_8$ -alquil, cicloalquil, $\text{C}_2\text{-C}_8$ -alquenil, $\text{C}_2\text{-C}_8$ -alquinil ou benzil de cadeia linear ou ramificados, que, caso necessário, é substituído uma ou várias vezes, de forma semelhante ou diversa por halogénio; nitro; ciano; $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alcoxi; dialquilamino; ou por fenil, que caso necessário, é substituído uma ou várias vezes, de forma semelhante ou diversa por halogénio; nitro; ciano; alquil; halogenoalquil; alcoxi; halogenoalcoxi; acil; aciloxi; alcóxicarbonil; carboxil; e um ou mais ácidos protónicos da série dos ácidos inorgânicos e dos ácidos carboxílicos orgânicos e respetivos derivados, em que no caso dos ácidos carboxílicos orgânicos, estes se tratam de ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados e mono ou polinsaturados e ácidos di e policarboxílicos alifáticos saturados e mono ou polinsaturados e respetivos derivados,

de ácidos hidroxâmicos, ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos aldeídos-cetonas, **caracterizado por** os ácidos protónicos e respectivas misturas serem utilizados numa quantidade de 0.01 a 100 000 ppm em relação ao diéster de ácido dicarboxílico ou respectivas misturas.

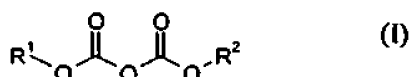
9. Mistura de acordo com a reivindicação 8, **caracterizada por**, no caso dos ácidos inorgânicos e respectivos derivados estes se tratarem de ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido nítrico, ácido nitroso, ácido hipocloroso, ácido cloroso, ácido clórico, ácido perclórico, ácido sulfónico e demineralizadores fortemente ácidos.

10. Mistura de acordo com pelo menos uma das reivindicações 8 ou 9, **caracterizada por** se tratar pelo menos de um composto da série de dicarbonato dimetílico e dicarbonato dietílico e pelo menos de um ácido protónico da série do ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido nítrico, ácido nitroso, ácido hipocloroso, ácido cloroso, ácido clórico, ácido perclórico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido heptoico, ácidos gordos de cadeia longa saturados e insaturados, ácido oxálico, ácido malónico, ácido sucínico, ácido maleico, ácido glutárico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido málico, ácido láctico ou ácido ascórbico e respectivos derivados.

11. Utilização de uma mistura de acordo com pelo menos uma das reivindicações 8 a 10 para conservação de alimentos,

bebidas e materiais.

12. Processo para uma limpeza de destilação de dialquildióésteres de ácido dicarboxílico **caracterizado por** se adicionar um ou mais dialquildióéster de ácido dicarboxílico da fórmula geral



em que R^1 e R^2 independentemente representam $\text{C}_1\text{-C}_8$ -alquil, cicloalquil, $\text{C}_2\text{-C}_8$ -alquenil, $\text{C}_2\text{-C}_8$ -alquinil ou benzil de cadeia linear ou ramificados, que, caso necessário, é substituído uma ou várias vezes, de forma semelhante ou diversa por halogénio; nitro; ciano; $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alcoxi; dialquilamino; ou por fenil, que caso necessário, é substituído uma ou várias vezes, de forma semelhante ou diversa por halogénio; nitro; ciano; alquil; halogenoalquil; alcoxi; halogenoalcoxi; acil; aciloxi; alcóxicarbonil; carboxi com um ou mais ácidos protónicos da série dos ácidos inorgânicos e dos ácidos carboxílicos orgânicos e respetivos derivados, em que no caso dos ácidos carboxílicos orgânicos, numa quantidade de 0,01 a 1000 000 ppm relativamente a diéster de ácido dicarboxílico ou respetivas misturas e em seguida a mistura é destilada, **caracterizado por** no caso dos ácidos inorgânicos e dos ácidos carboxílicos orgânicos e respetivos derivados estes se tratarem de ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados e mono ou polinsaturados e ácidos di e policarboxílicos alifáticos saturados e mono ou polinsaturados e respetivos derivados, de ácidos hidroxâmicos, ácidos

hidroxicarboxílicos, ácidos aldeídos-cetonas.

13. Processo de acordo com a reivindicação 12, **caracterizado por**, no caso dos ácidos protónicos, estes se tratarem dos da cadeia do ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido nítrico, ácido nitroso, ácido hipoclorítico, ácido cloroso, ácido clórico, ácido perclórico, ácido sulfónico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido heptoico, ácidos gordos de cadeia longa saturados e insaturados, ácido oxálico, ácido malónico, ácido sucínico, ácido maleico, ácido glutárico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido málico, ácido láctico ou ácido ascórbico e respetivos derivados.

14. Processo de acordo com pelo menos uma das reivindicações 12 ou 13 **caracterizado por** se fazer a destilação a uma pressão de 5 a 100 mbar e uma temperatura entre 30 e 120°C.

Lisboa, 30 de Agosto de 2013