

DICARBONATOS DE DIALQUILO ESTABILIZADOS Y POTENCIADOS

La invención se refiere a mezclas que comprenden dicarbonatos de dialquilo y benzaldehído y sus derivados, a un proceso para su producción y al
5 uso de los mismos para la esterilización y conservación de alimentos y bebidas para contrarrestar la colonización y/o descomposición por microorganismos.

Los dicarbonatos de dialquilo, especialmente el dicarbonato de dimetilo y el dicarbonato de dietilo, se utilizan en la industria de las bebidas para la esterilización a baja temperatura de bebidas de zumo de frutas sin alcohol
10 carbonatadas o sin gas, zumos de frutas, vinos, vinos sin alcohol, sidras, té helados y bebidas preparadas a partir de los mismos. Esta tecnología de estabilización de bebidas tiene una serie de ventajas. La principal ventaja radica en el hecho de que el sabor y el color no se ven afectados, a diferencia de la dispensación en caliente. Otra ventaja particular sobre los conservantes
15 persistentes, tales como benzoato de sodio o ácido benzoico o sorbato de potasio o ácido sórbico, es la ausencia de cualquier alteración del gusto. En comparación con la dispensación aséptica en frío, una ventaja particular conocida son los costes de capital significativamente más bajos en tecnología de planta cuando se usan dicarbonatos de dialquilo.

20 Cabe destacar en particular la actividad antimicrobiana del dicarbonato de dimetilo, que es muy buena tanto frente a bacterias como frente a levaduras y hongos. En la mayoría de los casos, la concentración máxima de uso de 250 ppm de dicarbonato de dimetilo en refrescos sin alcohol y de 200 ppm en vino que estipulan los reguladores suprime e inactiva completamente los
25 microorganismos nocivos. No obstante, existen aplicaciones en las que sería

deseable una eficacia antimicrobiana aún mejor del dicarbonato de dimetilo. Este puede ser especialmente el caso cuando, desde el punto de vista operativo, no se puede garantizar la higiene de la planta de manera óptima. Puede haber varias razones para ello, por ejemplo, la formación de los empleados disponibles, la antigüedad de las plantas o los componentes de las plantas, la calidad de los ingredientes o bien los requisitos económicos y las posibilidades en toda la operación de producción. Por esas razones, la potenciación del efecto de los dicarbonatos de dialquilo, especialmente del dicarbonato de dimetilo, es de particular interés.

La clase de sustancias de los dicarbonatos de dialquilo tiene la propiedad particular de hidrolizarse en contacto con bebidas apropiadas para dar los alcoholes originales y dióxido de carbono. Dependiendo de la temperatura de las bebidas durante su uso, por consiguiente, la sustancia realmente activa ya no está presente en la bebida después de un tiempo relativamente corto. A las temperaturas habituales de entre 5 y 20 °C, este es el caso al cabo de unas pocas horas. La hidrólisis también se inicia con cantidades muy pequeñas de agua.

La descomposición de los dicarbonatos de dialquilo no se limita solo a la hidrólisis; su degradación también tiene lugar mediante descarboxilación espontánea o térmica. Esta forma dióxido de carbono y carbonato de dialquilo. Dado que la estabilidad química del dicarbonato de dimetilo es generalmente baja y, en principio, existe una tendencia a la hidrólisis y a la descarboxilación, se han descrito métodos de estabilización en la producción, el almacenamiento y el transporte de dicarbonatos de dialquilo.

El documento EP 2016041 B1, por ejemplo, divulga que los dicarbonatos

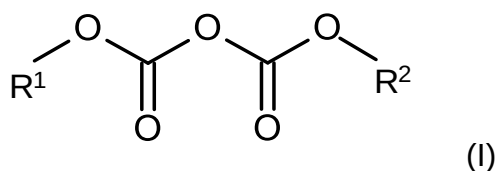
de dialquilo se pueden estabilizar por la presencia de ácidos tanto en el caso de la destilación como en el caso del almacenamiento y/o en el caso del transporte. El documento EP 2013160 B1 divulga la estabilización de dicarbonatos de dialquilo mediante compuestos de fósforo. El documento EP 2024318 B1 describe la estabilización de dicarbonatos de dialquilo por medio de adiciones finamente distribuidas. Pero el efecto de las adiciones correspondientes depende de la cantidad y no se puede aumentar como se desee. Dependiendo de las aplicaciones particulares, pueden surgir precipitados, por ejemplo, y por lo tanto las adiciones finamente divididas no se pueden usar para la conservación de todas las aplicaciones de bebida.

Por consiguiente, seguía siendo un problema encontrar mezclas estables y eficaces que contuvieran dicarbonatos de dialquilo con las que se pudieran superar las desventajas de la técnica anterior.

Ahora se ha descubierto que, de manera sorprendente, las mezclas que contienen dicarbonatos de dialquilo y benzaldehído o/y sus derivados son más estables y más eficaces que los dicarbonatos de dialquilo.

Por consiguiente, la invención proporciona una mezcla que comprende al menos

un compuesto de fórmula (I)

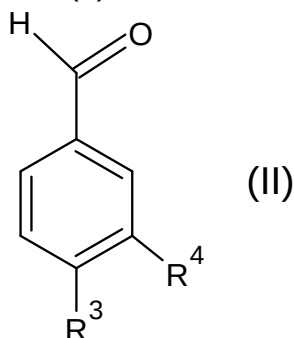


donde

R^1 y R^2 son independientemente alquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$ de cadena lineal o ramificada, cicloalquilo, alqueno $\text{C}_2\text{-C}_8$, alquino $\text{C}_2\text{-C}_8$ o bencilo, en una cantidad de $\geq 90 \%$

en peso,

y al menos un compuesto de fórmula (II)



donde

- 5 R^3 y R^4 son independientemente H, Cl o alquilo C_1 - C_8 de cadena lineal o ramificada, en una cantidad del 1×10^{-6} % en peso al 0,1 % en peso, basado en el peso total de la mezcla.

Preferiblemente, R^1 y R^2 son independientemente alquilo C_1 - C_8 de cadena lineal o ramificada, alquenilo C_2 - C_8 , fenilo o bencilo.

- 10 Más preferiblemente, R^1 y R^2 son independientemente alquilo C_1 - C_5 de cadena lineal o ramificada, alquenilo C_3 o bencilo.

Lo más preferiblemente, R^1 y R^2 son independientemente metilo o etilo.

- En una realización adicional, los compuestos de fórmula (I) son dicarbonato de dimetilo, dicarbonato de dietilo, dicarbonato de diisopropilo,
15 dicarbonato de di-n-propilo y dicarbonato de di-*terc*-butilo.

Lo más preferiblemente, los compuestos de fórmula (I) son dicarbonato de dimetilo o dicarbonato de dietilo o mezclas de estos compuestos. Incluso más preferiblemente, el compuesto de fórmula (I) es dicarbonato de dimetilo.

- Preferiblemente, R^3 y R^4 son independientemente alquilo C_1 - C_4 de cadena
20 lineal o ramificada y H.

Lo más preferiblemente, R^3 y R^4 son independientemente metilo, etilo o H.

Preferiblemente, los compuestos de fórmula (II) son 2-metilbenzaldehído, 3-metilbenzaldehído, 4-metilbenzaldehído, 2-etilbenzaldehído, 3-etilbenzaldehído, 4-etilbenzaldehído, 2-metil-3-etilbenzaldehído, 3-metil-4-etilbenzaldehído y benzaldehído o mezclas de estos compuestos.

Incluso más preferiblemente, el compuesto de fórmula (II) es benzaldehído.

La mezcla contiene preferiblemente al menos el 99,75 % en peso de compuestos de fórmula (I) y del 1×10^{-6} % en peso al 0,1 % en peso de compuestos de fórmula (II).

Incluso más preferiblemente, la mezcla contiene al menos el 99,75 % en peso de compuestos de fórmula (I) y del 1×10^{-6} % en peso al 5×10^{-4} % en peso de los compuestos de fórmula (II).

En una realización adicional de la invención, la mezcla contiene al menos el 99,75 % en peso de compuestos de fórmula (I) y del 1×10^{-5} % en peso al 1×10^{-3} % en peso de los compuestos de fórmula (II). Esto corresponde a una relación en peso de 0,1 ppm a 10 ppm de los compuestos de fórmula (II) basado en el peso de los compuestos de fórmula (I) usados.

Las mezclas pueden contener compuestos adicionales, por ejemplo, compuestos de fósforo, tales como preferiblemente fosfatos o ácido fosfórico u otros estabilizadores, por ejemplo y con preferencia ácidos carboxílicos orgánicos. Como alternativa, es posible que estén presentes impurezas, por ejemplo y con preferencia metanol y/o carbonato de dimetilo. El dióxido de carbono también puede estar presente. La contaminación por metanol y

carbonato de dimetilo puede estar presente preferiblemente en una cantidad de $\leq 9,9\%$ en peso basado en el peso total de la mezcla de acuerdo con la invención. Si están presentes metanol y dicarbonato de dimetilo, más preferiblemente están presentes en una cantidad del $0,01\%$ en peso al $0,24\%$ en peso basado en el peso total de la mezcla de la invención. Si la mezcla contiene otros compuestos, tal como preferiblemente ácido fosfórico, preferiblemente estos están presentes en una relación en peso de $0,01\text{ ppm}$ a 50 ppm basado en el peso de la cantidad total de compuestos en la mezcla.

Aparte de los compuestos de fórmula (I) y (II), la mezcla contiene preferiblemente metanol y carbonato de dimetilo, con o sin ácido fosfórico.

En una realización preferida, la mezcla contiene al menos el $99,8\%$ en peso de dicarbonato de dimetilo, del $1 \times 10^{-6}\%$ en peso al $5 \times 10^{-4}\%$ en peso de los compuestos de fórmula (II), especialmente benzaldehído, del $5 \times 10^{-3}\%$ en peso al $1 \times 10^{-6}\%$ en peso de ácido fosfórico, y el resto comprende metanol y carbonato de dimetilo.

Más preferiblemente, la mezcla contiene el $99,8\%$ en peso de dicarbonato de dimetilo, del $1 \times 10^{-6}\%$ en peso al $5 \times 10^{-4}\%$ en peso de los compuestos de fórmula (II), especialmente benzaldehído, del $5 \times 10^{-3}\%$ en peso al $1 \times 10^{-6}\%$ en peso de ácido fosfórico, y el resto es metanol y carbonato de dimetilo.

Las mezclas de acuerdo con la invención se pueden almacenar durante un período de varios meses sin dar como resultado una descomposición superior al $0,05\%$ en peso de los dicarbonatos de dialquilo presentes en las mismas. Las mezclas de acuerdo con la invención se pueden almacenar preferiblemente durante un período de al menos 3 meses sin dar como resultado una descomposición superior al $0,05\%$ en peso (50 ppm) de los dicarbonatos de

dialquilo presentes en las mismas. La temperatura es preferiblemente de 20 °C a 40 °C.

Las mezclas de acuerdo con la invención son de una idoneidad excelente para la esterilización y conservación de alimentos y especialmente de bebidas
5 frente a la colonización y/o descomposición por microorganismos.

Por consiguiente, la presente invención también proporciona el uso de las mezclas de acuerdo con la invención para la esterilización y conservación de alimentos y bebidas frente a la colonización y/o descomposición por microorganismos, tal como preferiblemente bacterias, hongos o levaduras. Las
10 mezclas de acuerdo con la invención se usan preferiblemente para la esterilización y conservación de bebidas.

Las mezclas de acuerdo con la invención son de una idoneidad excelente, por ejemplo, como esterilizantes a baja temperatura para bebidas carbonatadas o sin gas, tales como preferiblemente bebidas deportivas, refrescos que
15 contienen zumo de frutas con un contenido de zumo del 0,1 % al 99 %, néctares, zumos, vinos, bebidas que contienen vino, bebidas mezcladas de cerveza, bebidas vitamínicas, bebidas isotónicas y bebidas energéticas. Son igualmente adecuadas para bebidas que contienen alcohol, bebidas con bajo contenido de alcohol y también bebidas sin alcohol.

20 Normalmente y preferiblemente, las mezclas de acuerdo con la invención se añaden en una relación de peso de entre 10 y 250 ppm basado en el peso de las bebidas y/o los alimentos. La adición se efectúa preferiblemente en el momento oportuno con respecto a la dispensación de las bebidas. La mezcla en las bebidas se efectúa preferiblemente con bombas dosificadoras especiales.
25 Las mezclas de acuerdo con la invención tienen un efecto de control sobre una

serie de microorganismos, tales como la levadura fermentativa, hongos o bacterias fermentativas. En este caso se mencionarán los siguientes a modo de ejemplo y con preferencia: *Asaia bogorensis*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Mycoderma*, *Brettanomyces spp*, *Lactobacillus brevis* y *Lactobacillus buchneri*.

5 La invención también engloba un método para producir la mezcla de acuerdo con la invención. Para la producción de las mezclas de acuerdo con la invención, por ejemplo y con preferencia, el compuesto de fórmula (II) se puede usar en forma líquida, o el compuesto de fórmula (II) se usa en forma pulverizada. El compuesto de fórmula (II) se mezcla con el compuesto de fórmula (I),
10 preferiblemente con agitación. Para este fin, así como la circulación bombeada a través de camiones cisterna, también es posible utilizar un aparato de agitación convencional. Para asegurar una incorporación homogénea, también es posible trabajar con prediluciones e introducirlas después gradualmente en una corriente de producto, por ejemplo, a través de una válvula de tres vías. La secuencia de
15 la adición no es relevante en este caso; preferiblemente, el compuesto de fórmula (II) se añade, preferiblemente se dosifica, a una carga inicial del compuesto de fórmula (I). Igualmente, es posible añadir el compuesto de fórmula (II) a través de un precursor a partir del cual se forma el compuesto de fórmula (II), por ejemplo, durante la producción del compuesto de fórmula (I).

20 Los ejemplos que siguen están destinados a ilustrar la materia objeto de la invención, pero sin limitarla a ellos.

Método de análisis

Método analítico para la determinación de benzaldehído en DMDC mediante cromatografía de gases capilar con LRI/EM de barrido completo:

25 A 3 g de DMDC se añaden 20 ml de agua y 10 ml de MgSO₄ al 50 % en

peso. A continuación, la mezcla se agita durante 24 h y el DMDC se hidroliza cuantitativamente. Para el establecimiento de un valor del blanco, se mezclan 20 ml de agua y 10 ml de MgSO_4 al 50 % en peso y la mezcla se agita igualmente durante un período de 24 h.

- 5 Al cabo de 24 h, se añade 1 ml de una solución de valerato de pentilo como patrón interno, a continuación, se añaden 2 ml del agente de extracción TBME (*terc*-butil metil éter) y la mezcla se extrae con agitación durante al menos 5 min. La fase orgánica se extrae y se separa y se detecta mediante CG-EM de barrido completo en una columna Restek™ Rtx™ -5 (columna capilar - longitud 10 10 m, multiusos de vidrio de cuarzo para medicamentos, impurezas solventes, plaguicidas, hidrocarburos, congéneres de PCB, aceites esenciales y sustancias semivolátiles) de 35 °C a 220 °C en un gradiente de temperatura plano.

Ejemplos

Ejemplo 1

15 **Preparación de la mezcla de la invención 1**

- Un recipiente de vidrio de 5 litros se carga con 3,00 kg de dicarbonato de dimetilo. La pureza del dicarbonato de dimetilo es del 99,95 %. Esto significa que la cantidad de dicarbonato de dimetilo es igualmente del 99,95 % en peso en el recipiente de vidrio. Se pesan 3,0 mg de benzaldehído, se recogen con 0,5 ml 20 de dicarbonato de dimetilo (99,95 %) y se pipetea en el recipiente de vidrio de 5 litros. La mezcla se agita durante 20 min. Esto proporciona la mezcla 1, con 1 ppm (1×10^{-4} % en peso) de benzaldehído.

Ejemplo 2

Preparación de la mezcla de la invención 2

- 25 Un recipiente de vidrio de 5 litros se carga con 3,00 kg de dicarbonato de

dimetilo. La pureza del dicarbonato de dimetilo es del 99,96 %. Esto significa que la cantidad de dicarbonato de dimetilo es igualmente del 99,96 % en peso en el recipiente de vidrio. Se pesan 3,0 mg de benzaldehído y se recogen con 5 ml de dicarbonato de dimetilo (99,96 %), se mezclan, y 0,5 ml de esa mezcla se
5 extraen y se pipetea en el recipiente de vidrio de 5 litros. La mezcla se agita durante 20 min. Esto proporciona la mezcla 2, con 0,1 ppm (1×10^{-5} % en peso) de benzaldehído.

Ejemplo 3

Estabilidad de la mezcla de la invención 1

10 Dos recipientes, uno con 1000 ml de la mezcla 1 del ejemplo 1 (recipiente A) y uno con 1000 ml de dicarbonato de dimetilo sin la adición de benzaldehído (contenido de benzaldehído < 0,001 ppm, recipiente B), se almacenan sellados en las mismas condiciones durante tres meses. Para el almacenamiento se utilizan dos recipientes de vidrio de 1,5 litros con tapa de rosca. La temperatura
15 de almacenamiento es de 35 °C. Después de eso, se determina la pureza del dicarbonato de dimetilo mediante cromatografía de gases.

Resultado: contenido de dicarbonato de dimetilo en el recipiente A: 99,93 % en peso, recipiente B: 99,83 % en peso

Ejemplo 4

Estabilidad de la mezcla de la invención 2

20 Dos recipientes, uno con 1000 ml de la mezcla 2 del ejemplo 2 (recipiente A) y uno con 1000 ml de dicarbonato de dimetilo sin la adición de benzaldehído (contenido de benzaldehído < 0,001 ppm, recipiente B), se almacenan en las mismas condiciones durante tres meses. Para el almacenamiento se utilizan dos
25 recipientes de vidrio de 1,5 litros con tapa de rosca y con una válvula de alivio de

presión. La temperatura de almacenamiento es de 38 °C. Después de eso, se determina la pureza del dicarbonato de dimetilo mediante cromatografía de gases.

Resultado: contenido de dicarbonato de dimetilo en el recipiente A:
5 99,92 % en peso, recipiente B: 99,82 % en peso

Ejemplo 5

Eficacia microbiológica del dicarbonato de dimetilo de acuerdo con la invención en una bebida

Se introdujeron diferentes microbios en diferentes concentraciones en una
10 mezcla de 50 % en volumen de zumo de manzana/50 % en volumen de agua.
Se determinó el recuento de microbios de partida, y también sin el ingrediente activo, con la mezcla de la invención del ejemplo 1 y con carbonato de dimetilo sin adición. Los ensayos se realizaron en una matriz de 10 ml. Los ensayos se realizaron cada uno por duplicado. Los resultados se pueden encontrar en la
15 tabla 1.

Tabla 1

Resultados para el valor de destrucción de *Asaia bogorensis*

Siembra de microbios	1 microbio/ml			10 microbios/ml			100 microbios/ml		
Concentración de ingrediente activo	Inicio	24 h	1 semana	Inicio	24 h	1 semana	Inicio	24 h	1 semana
ninguno	1/2	10/7	+/+	10/7	66/94	+/+	104/102	+/+	+/+
250 ppm de dicarbonato de dimetilo con 1 ppm de benzaldehído	1/1	-/-	-/-	10/9	7/4	+/+	99/106	60/66	+/+
250 ppm de dicarbonato de dimetilo sin benzaldehído	1/1	1/3	+/+	11/9	18/17	+/+	105/101	221/209	+/+

+ = ≥ 300 de microbios-unidades formadoras/ml

"número" = número de microbios/ml

- = no hay microbios visibles

Resultados para el valor de destrucción de *Saccharomyces cerevisiae*

Siembra de microbios	10 000 microbios/ml			100 000 microbios/ml			1 000 000 microbios/ml		
Concentración de ingrediente activo	Inicio	24 h	1 semana	Inicio	24 h	1 semana	Inicio	24 h	1 semana
ninguno	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+
250 ppm de dicarbonato de dimetilo con 1 ppm de benzaldehído	+/+	-/-	-/-	+/+	-/-	-/-	+/+	-/2	-/+
250 ppm de dicarbonato de dimetilo sin benzaldehído	+/+	-/-	-/-	+/+	-/27	-/+	+/+	+/+	+/+

+ = ≥ 300 de microbios-unidades formadoras/ml

"número" = número de microbios/ml

-= no hay microbios visibles

Los resultados demuestran la eficacia mejorada de una mezcla de 250 ppm de dicarbonato de dimetilo con 1 ppm de benzaldehído frente a *Asaia bogorensis* a una siembra de microbios de 1 microbio/ml a 100 microbios/ml y frente a *Saccaromyces cerevisiae* a una siembra de 100 000 microbios/ml a 1 000 000 microbios/ml, consiguiendo al menos la misma eficacia con 1000 microbios/ml en comparación con el dicarbonato de dimetilo sin benzaldehído como estabilizador.

Ejemplo 6

Bebidas estabilizadas de la invención

Se abrieron un refresco de zumo de manzana con gas (*spritzer*) de Adelholzener y una bebida mezclada de cerveza de Bitburger (doble limón) en condiciones no estériles. Después de 60 min, las bebidas se enriquecieron con 200 ppm de dicarbonato de dimetilo del ejemplo 1. A continuación, las bebidas se sellaron herméticamente de nuevo. Las bebidas se almacenaron a 25 °C y fueron microbiológicamente estables durante > 3 meses. No se percibieron cambios en el sabor u olor de la bebida, ni ningún desprendimiento de dióxido de carbono.