



Señora

Sandra Isabel Calderón Rodríguez

Directora de Nuevas Creaciones

Superintendencia de Industria y Comercio

E. S. D.

Referencia: Solicitud de Patente de Invención Nacional denominada
**“DICARBONATOS DE DIALQUILO ESTABILIZADOS Y
POTENCIADOS”**

Asunto: Respuesta al oficio No. 22703 de 27 de diciembre de 2024

Expediente No. NC2024/0017495

Juan Carlos Cuesta Quintero, mayor de edad, identificado como aparece al pie de mi firma, obrando en mi calidad de apoderado de **LANXESS DEUTSCHLAND GMBH** doy respuesta al Oficio No. 22703 de 27 de diciembre de 2024, bajo los siguientes términos:

1. Análisis de prioridad

El Examinador sugiere presentar antes de dieciséis (16) meses contados desde la fecha de presentación, la copia certificada de la solicitud cuya prioridad se invoca, lo anterior, de acuerdo a lo establecido en el artículo 10 de la citada Decisión.

En respuesta a lo indicado por el Examinador, junto al presente memorial se adjunta la



copia certificada del documento de prioridad junto con su traducción al español.

2. Cesión

Sobre el particular, el examinador indica que la solicitud no contiene la copia del documento que dé cuenta de la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante, conforme a lo establecido por el literal k) artículo 26 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, ni se efectuó en fase internacional la declaración a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT.

Adjunto se remiten los documentos de cesión, debidamente suscritos por parte de los inventores y representantes de la sociedad **LANXESS DEUTSCHLAND GMBH**.

Cualquier aclaración adicional, estamos prestos a presentar la información necesaria para que se continúe con el trámite de la solicitud y se otorgue el derecho de patente para la invención de la referencia.

Cordialmente,

Juan Carlos Cuesta Quintero

C.C. 79.339.809 de Bogotá

T.P. 43.273 del C.S. de la J.

[Consta logotipo de la Oficina Europea de Patentes]

Certificado

Los documentos adjuntos son copias exactas del texto en el que se considera que se ha presentado la solicitud de patente europea descrita en la siguiente página.

N.º de solicitud de patente

23219952.1 / EP23219952

El código de organización y número de su solicitud de prioridad, que se utilizará para la presentación en el extranjero en virtud del Convenio de París, es EP23219952.

El Presidente de la Oficina Europea de Patentes

[Consta firma a mano ilegible]

V. Joseph

N.º de solicitud: 23219952.1

Fecha de presentación: 22.12.23

Solicitante/s:

LANXESS Deutschland GmbH

Kennedyplatz 1

50569 Köln/DE

Título de la invención:

(Si no se ha indicado el título, o si la solicitud se ha presentado en un idioma distinto a los oficiales de la OEP, véase descripción para obtener el título original.)

DICARBONATOS DE DIALQUILO ESTABILIZADOS Y POTENCIADOS

Prioridad/es reivindicada/s:

Estado/Fecha/N.º de presentación:

Estados contratantes designados en la fecha de presentación:

AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU
LV MC ME MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

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 y las bebidas conservadas con esta mezcla.

Los dicarbonatos de dialquilo, especialmente el dicarbonato de dimetilo y el dicarbonato de dietilo, se utilizan en la industria de las bebidas para la
10 esterilización a baja temperatura de bebidas de zumo de frutas sin alcohol 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
15 de la dispensación en caliente. Otra ventaja particular sobre los conservantes 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
20 de planta cuando se usan dicarbonatos de dialquilo.

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
25 250 ppm de dicarbonato de dimetilo en refrescos sin alcohol y de 200 ppm en vino que estipulan los reguladores suprime e inactiva completamente los

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.

- 5 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
10 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
15 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
20 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
25 y el transporte de dicarbonatos de dialquilo.

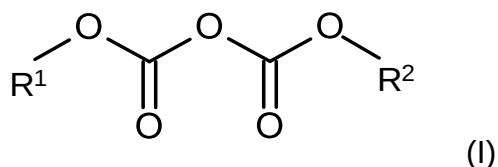
El documento EP 2016041 B1, por ejemplo, divulga que los dicarbonatos de dialquilo se pueden estabilizar por la presencia de ácidos tanto en el caso de la destilación como en el caso del almacenamiento y/o en el caso del transporte. El documento EP 2013160 B1 divulga la estabilización de dicarbonatos 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)

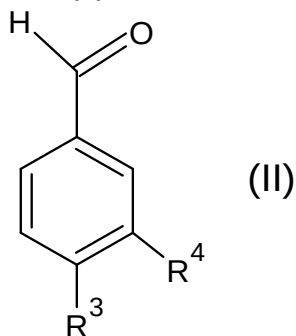


donde

R¹ y R² son independientemente alquilo C₁-C₈ de cadena lineal o ramificada,

cicloalquilo, alquenilo C₂-C₈, alquiniilo C₂-C₈ o bencilo, en una cantidad de ≥ 90 % en peso,

y al menos un compuesto de fórmula (II)



5 donde

R³ y R⁴ son independientemente H, Cl o alquilo C₁-C₈ de cadena lineal o ramificada, en una cantidad del 1 x 10⁻⁶ % en peso al 0,1 % en peso, basado en el peso total de la mezcla.

Preferiblemente, R¹ y R² son independientemente alquilo C₁-C₈ de
10 cadena lineal o ramificada, alquenilo C₂-C₈, fenilo o bencilo.

Más preferiblemente, R¹ y R² son independientemente alquilo C₁-C₅ de cadena lineal o ramificada, alquenilo C₃ o bencilo.

Lo más preferiblemente, R¹ y R² son independientemente metilo o etilo.

En una realización adicional, los compuestos de fórmula (I) son
15 dicarbonato de dimetilo, dicarbonato de dietilo, dicarbonato de diisopropilo, 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.

20 Preferiblemente, R³ y R⁴ son independientemente alquilo C₁-C₄ de cadena 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-
5 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.

10 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
15 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)
20 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
25 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.

10 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.

- 5 Las mezclas de acuerdo con la invención son de una idoneidad excelente para la esterilización y conservación de alimentos y especialmente de bebidas 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
10 de alimentos y bebidas frente a la colonización y/o descomposición por microorganismos, tal como preferiblemente bacterias, hongos o levaduras. Las 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
15 excelente, por ejemplo, como esterilizantes a baja temperatura para bebidas carbonatadas o sin gas, tales como preferiblemente bebidas deportivas, refrescos que 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
20 igualmente adecuadas para bebidas que contienen alcohol, bebidas con bajo contenido de alcohol y también bebidas sin alcohol.

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
25 en el momento oportuno con respecto a la dispensación de las bebidas. La

mezcla en las bebidas se efectúa preferiblemente con bombas dosificadoras especiales. 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*. Por consiguiente, la invención también comprende las bebidas tratadas con la mezcla de acuerdo con la invención.

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), 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 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).

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:

- 5 A 3 g de DMDC se añaden 20 ml de agua y 10 ml de MgSO_4 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.
- 10 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
- 15 CG-EM de barrido completo en una columna Restek™ Rtx™ -5 (columna capilar - longitud 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

20 Ejemplo 1

Preparación de la mezcla de la invención 1

- 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 99,95 %. 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 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

5 **Preparación de la mezcla de la invención 2**

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
10 5 ml de dicarbonato de dimetilo (99,96 %), se mezclan, y 0,5 ml de esa mezcla se 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

15 **Estabilidad de la mezcla de la invención 1**

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
20 almacenamiento se utilizan dos recipientes de vidrio de 1,5 litros con tapa de rosca. La temperatura 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
25 peso, recipiente B: 99,83 % en peso

Ejemplo 4**Estabilidad de la mezcla de la invención 2**

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 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: 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 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 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.

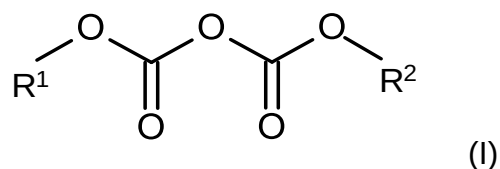
Ejemplo 6

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.

REIVINDICACIONES

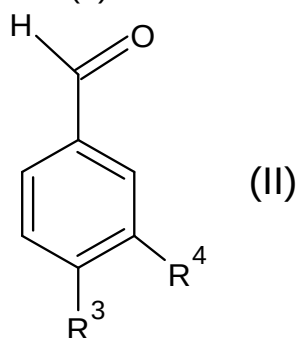
1. Mezcla que comprende al menos un compuesto de fórmula (I)



5 donde

R^1 y R^2 son independientemente alquilo C_1-C_8 de cadena lineal o ramificada, cicloalquilo, alquenilo C_2-C_8 , alquinilo C_2-C_8 o bencilo, en una cantidad de ≥ 90 % en peso,

y al menos un compuesto de fórmula (II)



10

donde

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.

15

2. Mezclas de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas por que R^1 y R^2 son independientemente alquilo C_1-C_5 de cadena lineal o ramificada, alquenilo C_3 o bencilo.

3. Mezclas de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizadas por que los compuestos de fórmula (I) son dicarbonato de dimetilo o dicarbonato de dietilo o mezclas de estos compuestos.
- 5 4. Mezclas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas por que R^3 y R^4 son independientemente alquilo C_1-C_4 de cadena lineal o ramificada y H.
- 10 5. Mezclas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas por que el compuesto de fórmula (II) es benzaldehído.
6. Mezclas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas por que al menos el 99,75 % en peso de los compuestos de fórmula (I) y del 1×10^{-6} % en peso al 0,1 % en peso de compuestos de fórmula
15 (II) están presentes.
7. Mezclas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizadas por que 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
20 compuestos de fórmula (II).
8. Mezclas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizadas por que el resto de la mezcla comprende metanol y dicarbonato de dimetilo, con o sin ácido fosfórico.

9. Proceso para producir las mezclas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que el compuesto de fórmula (II) se añade, preferiblemente se dosifica, a una carga inicial del compuesto de fórmula (I).

5

10. Uso de las mezclas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 para la esterilización y conservación de alimentos y bebidas para contrarrestar la colonización y/o descomposición por microorganismos.

10 11. Uso de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado por que se tratan bebidas deportivas, refrescos que 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.

15

12. Bebidas, caracterizadas por que han sido tratadas con la mezcla de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8.

RESUMEN**DICARBONATOS DE DIALQUILO ESTABILIZADOS Y POTENCIADOS**

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

[Consta logotipo de la Oficina Europea de Patentes]

Certificado

Los documentos adjuntos son copias exactas del texto en el que se considera que se ha presentado la solicitud de patente europea descrita en la siguiente página.

N.º de solicitud de patente

23219619.6 / EP23219619

El código de organización y número de su solicitud de prioridad, que se utilizará para la presentación en el extranjero en virtud del Convenio de París, es EP23219619.

El Presidente de la Oficina Europea de Patentes

[Consta firma a mano ilegible]

V. Joseph

N.º de solicitud: 23219619.6

Fecha de presentación: 22.12.23

Solicitante/s:

LANXESS Deutschland GmbH

Kennedyplatz 1

50569 Köln/DE

Título de la invención:

(Si no se ha indicado el título, o si la solicitud se ha presentado en un idioma distinto a los oficiales de la OEP, véase descripción para obtener el título original.)

DICARBONATOS DE DIALQUILO ESTABILIZADOS Y POTENCIADOS

Prioridad/es reivindicada/s:

Estado/Fecha/N.º de presentación:

Estados contratantes designados en la fecha de presentación:

AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU
LV MC ME MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

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 y las bebidas conservadas con esta mezcla.

Los dicarbonatos de dialquilo, especialmente el dicarbonato de dimetilo y el dicarbonato de dietilo, se utilizan en la industria de las bebidas para la
10 esterilización a baja temperatura de bebidas de zumo de frutas sin alcohol 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
15 de la dispensación en caliente. Otra ventaja particular sobre los conservantes 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
20 de planta cuando se usan dicarbonatos de dialquilo.

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
25 250 ppm de dicarbonato de dimetilo en refrescos sin alcohol y de 200 ppm en vino que estipulan los reguladores suprime e inactiva completamente los

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.

- 5 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
10 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
15 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
20 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
25 y el transporte de dicarbonatos de dialquilo.

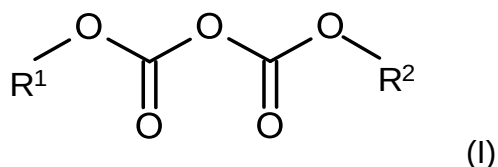
El documento EP 2016041 B1, por ejemplo, divulga que los dicarbonatos de dialquilo se pueden estabilizar por la presencia de ácidos tanto en el caso de la destilación como en el caso del almacenamiento y/o en el caso del transporte. El documento EP 2013160 B1 divulga la estabilización de dicarbonatos 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)

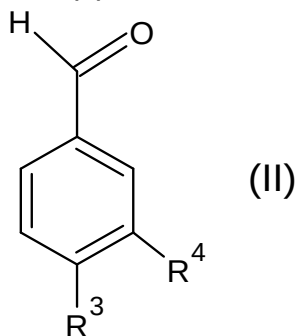


donde

R¹ y R² son independientemente alquilo C₁-C₈ de cadena lineal o ramificada,

cicloalquilo, alquenilo C₂-C₈, alquiniilo C₂-C₈ o bencilo, en una cantidad de ≥ 90 % en peso,

y al menos un compuesto de fórmula (II)



5 donde

R³ y R⁴ son independientemente H, Cl o alquilo C₁-C₈ 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, R¹ y R² son independientemente alquilo C₁-C₈ de
10 cadena lineal o ramificada, alquenilo C₂-C₈, fenilo o bencilo.

Más preferiblemente, R¹ y R² son independientemente alquilo C₁-C₅ de cadena lineal o ramificada, alquenilo C₃ o bencilo.

Lo más preferiblemente, R¹ y R² son independientemente metilo o etilo.

En una realización adicional, los compuestos de fórmula (I) son
15 dicarbonato de dimetilo, dicarbonato de dietilo, dicarbonato de diisopropilo, 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.

20 Preferiblemente, R³ y R⁴ son independientemente alquilo C₁-C₄ de cadena 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-
5 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.

10 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
15 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)
20 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
25 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
5 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.

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

Lo 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
15 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
20 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 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

25 Las mezclas de acuerdo con la invención son de una idoneidad

excelente para la esterilización y conservación de alimentos y especialmente de bebidas 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
5 de alimentos y bebidas frente a la colonización y/o descomposición por microorganismos, tal como preferiblemente bacterias, hongos o levaduras. Las 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
10 excelente, por ejemplo, como esterilizantes a baja temperatura para bebidas carbonatadas o sin gas, tales como preferiblemente bebidas deportivas, refrescos que 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
15 igualmente adecuadas para bebidas que contienen alcohol, bebidas con bajo contenido de alcohol y también bebidas sin alcohol.

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
20 en el momento oportuno con respecto a la dispensación de las bebidas. La mezcla en las bebidas se efectúa preferiblemente con bombas dosificadoras especiales. 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
25 los siguientes a modo de ejemplo y con preferencia: *Asaia bogorensis*,

Saccharomyces cerevisiae, *Mycoderma*, *Brettanomyces spp*, *Lactobacillus brevis* y *Lactobacillus buchneri*. Por consiguiente, la invención también comprende las bebidas tratadas con la mezcla de acuerdo con la invención.

La invención también engloba un método para producir la mezcla de
5 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), preferiblemente con agitación. Para este fin, así como la circulación
10 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 la adición no es relevante en este caso;
15 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 MgSO_4 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
- 10 capilar - longitud 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

15 **Ejemplo 1**

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
- 20 en el recipiente de vidrio. Se pesan 3,0 mg de benzaldehído, se recogen con 0,5 ml 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

25 **Preparación de la mezcla de la invención 2**

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 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

10 Estabilidad de la mezcla de la invención 1

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 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

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 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: 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 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 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.

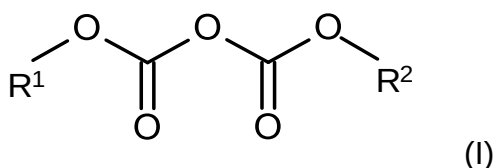
Ejemplo 6

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 estables durante > 3 meses

REIVINDICACIONES

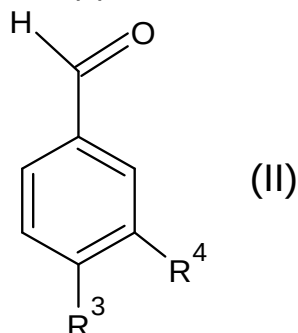
- Mezcla que comprende al menos un compuesto de fórmula (I)



donde

R¹ y R² son independientemente alquilo C₁-C₈ de cadena lineal o ramificada, cicloalquilo, alquenilo C₂-C₈, alquinilo C₂-C₈ o bencilo, en una cantidad de ≥ 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 $1 \times 10^{-6} \%$ en peso al 0,1 % en peso, basado en el peso total de la mezcla.

2. Mezclas de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas por que R^1 y R^2 son independientemente alquilo C_1 - C_5 de cadena lineal o ramificada, alqueniilo C_3 o bencilo.

10

3. Mezclas de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizadas por que los compuestos de fórmula (I) son dicarbonato de dimetilo o dicarbonato de dietilo o mezclas de estos compuestos.

15

4. Mezclas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas por que R^3 y R^4 son independientemente alquilo C_1 - C_4 de cadena lineal o ramificada y H.

20 5. Mezclas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas por que el compuesto de fórmula (II) es benzaldehído.

6. Mezclas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas por que al menos el 99,75 % en peso de los compuestos de fórmula (I) y del 1×10^{-6} % en peso al 0,1 % en peso de compuestos de fórmula (II) están presentes.
7. Mezclas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizadas por que 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).
8. Mezclas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizadas por que el resto de la mezcla consiste en metanol y dicarbonato de dimetilo, con o sin ácido fosfórico.
9. Proceso para producir las mezclas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que el compuesto de fórmula (II) se añade, preferiblemente se dosifica, a una carga inicial del compuesto de fórmula (I).
10. Uso de las mezclas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 para la esterilización y conservación de alimentos y bebidas para contrarrestar la colonización y/o descomposición por microorganismos.
11. Uso de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado por que se tratan

bebidas deportivas, refrescos que 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.

5

12. Bebidas, caracterizadas por que han sido tratadas con la mezcla de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8.

RESUMEN**DICARBONATOS DE DIALQUILO ESTABILIZADOS Y POTENCIADOS**

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

Bescheinigung

Die angehefteten
Unterlagen stimmen mit der
als ursprünglich eingereicht
geltenden Fassung der auf
dem nächsten Blatt
bezeichneten europäischen
Patentanmeldung überein.

Certificate

The attached documents are
exact copies of the text in
which the European patent
application described on the
following page is deemed to
have been filed.

Attestation

Les documents joints à la
présente attestation sont
conformes au texte,
considéré comme
initialement déposé, de la
demande de brevet
européen qui est spécifiée à
la page suivante.

Patentanmeldung Nr.

Patent application No.

Demande de brevet n°.

23219952.1 / EP23219952

The organisation code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is EP23219952.

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.



V. Joseph

Anmeldung Nr:
Application no.: 23219952.1
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 22.12.23
Date de dépôt:

Anmelder / Applicant(s) / Demandeur(s):

LANXESS Deutschland GmbH
Kennedyplatz 1
50569 Köln/DE

Bezeichnung der Erfindung / Title of the invention / Titre de l'invention:

(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, oder falls die Anmeldung in einer Nicht-Amtssprache des EPA eingereicht wurde, siehe Beschreibung bezüglich ursprünglicher Bezeichnung.

If no title is shown, or if the application has been filed in a non-EPO language, please refer to the description for the original title.

Si aucun titre n'est indiqué, ou si la demande a été déposée dans une langue autre qu'une langue officielle de l'OEB, se référer à la description pour le titre original.)

Stabilisierte und wirkverstärkte Dialkyldicarbonate

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(Priorities) claimed / Priorité(s) revendiquée(s)

Staat/Tag/Aktenzeichen / State/Date/File no. / Pays/Date/Numéro de dépôt:

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten / Contracting States designated at date of filing / Etats contractants désignés lors du dépôt:

AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC ME MK MT NL
NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

Stabilisierte und wirkverstärkte Dialkyldicarbonate

Die Erfindung betrifft Mischungen enthaltend Dialkyldicarbonate und Benzaldehyd und/oder dessen Derivate, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung zur Sterilisierung und Konservierung von Lebensmitteln und Getränken gegen Befall und/oder Zersetzung durch Mikroorganismen und die mit dieser Mischung konservierten Getränke.

Dialkyldicarbonate, insbesondere Dimethyldicarbonat und Diethyldicarbonat, werden in der Getränkeindustrie zur Kaltentkeimung von alkoholfreien karbonisierten oder stillen Fruchtsaftgetränken, Fruchtsäften, Weinen, alkoholfreien Weinen, Ciders, Eis-Tees und anderen Getränken eingesetzt. Diese Technologie der Getränkestabilisierung hat eine Reihe von Vorteilen. Der herausragende Vorteil liegt dabei in der Tatsache begründet, dass Geschmack und Farbe, im Gegensatz zur Heißabfüllung, nicht beeinflusst werden. Auch gegenüber persistenten Konservierungsstoffen, wie Natriumbenzoat bzw. Benzoesäure oder Kaliumsorbat bzw. Sorbinsäure, besteht der Vorteil insbesondere in der Abwesenheit jeglicher geschmacklicher Beeinträchtigungen. Gegenüber einer kaltaseptischen Abfüllung sind besonders die ganz wesentlich geringeren Investitionskosten in Anlagentechnik als Vorteil beim Einsatz von Dialkyldicarbonaten bekannt.

Besonders hervorzuheben ist die antimikrobielle Aktivität von Dimethyldicarbonat, die sowohl gegen Bakterien als auch gegen Hefen und Pilze sehr gut ist. Durch die regulatorisch vorgeschriebenen maximalen Einsatzkonzentrationen von 250 ppm Dimethyldicarbonat in alkoholfreien Erfrischungsgetränken und 200 ppm in Wein werden in den meisten Fällen die schädlichen Mikroorganismen vollständig unterdrückt und inaktiviert. Dennoch gibt es Anwendungen, in welchen eine noch weiter verbesserte antimikrobielle Effektivität von Dimethyldicarbonat wünschenswert wäre. Dies kann insbesondere dann der Fall sein wenn aus operativer Sicht die Hygiene der Anlage nicht optimal gewährleistet werden kann. Hierfür kann es verschiedene Gründe geben, beispielsweise die Ausbildung der verfügbaren Arbeitskräfte, das Alter der Anlagen oder Anlagenteile, die Qualität der Zutaten oder auch die wirtschaftlichen Erfordernisse und Möglichkeiten des gesamten Produktionsgeschehens. Aus diesen Gründen ist eine Verstärkung der Wirkung von Dialkyldicarbonaten, insbesondere von Dimethyldicarbonat, besonders interessant.

Die Substanzklasse der Dialkyldicarbonate hat die besondere Eigenschaft in Kontakt mit entsprechenden Getränken in die abgeleiteten Alkohole und Kohlendioxid zu hydrolysieren. In Abhängigkeit von der Temperatur der Getränke während der Anwendung ist deshalb schon nach relativ kurzer Zeit die eigentlich aktive Substanz nicht mehr im Getränk vorhanden. Bei den üblichen Temperaturen zwischen 5 und 20 °C ist dies nach einigen Stunden

der Fall. Die Hydrolyse wird aber auch schon durch geringste Mengen von Wasser eingeleitet.

Der Zerfall von Dialkyldicarbonaten ist nicht nur auf die Hydrolyse beschränkt, ein Abbau findet auch durch eine spontane oder thermische Decarboxylierung statt. Dabei entsteht
 5 Kohlendioxid und Dialkylcarbonat. Da die chemische Stabilität von Dimethyldicarbonat generell niedrig ist und grundsätzlich eine Tendenz zu Hydrolyse und Decarboxylierung besteht, sind Methoden zur Stabilisierung bei Herstellung, Lagerung und Transport von Dialkyldicarbonaten beschrieben worden.

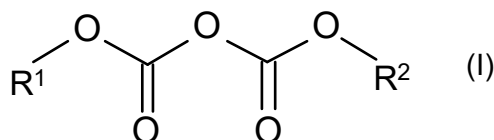
Aus der EP 2016041 B1 ist beispielsweise bekannt, dass Dialkyldicarbonat sowohl bei der
 10 Destillation als auch bei der Lagerung oder/und dem Transport durch die Anwesenheit von Säuren stabilisiert werden können. Die EP 2013160 B1 offenbart die Stabilisierung von Dialkyldicarbonaten durch Phosphorverbindungen. Die EP 2024318 B1 beschreibt die Stabilisierung von Dialkyldicarbonaten mittels feinverteilten Zusätzen. Die Wirkung entsprechender Zusätze ist aber Mengen abhängig und kann nicht beliebig gesteigert
 15 werden. Abhängig von den jeweiligen Anwendungen kann es z.B. zu Ausfällungen kommen, so dass die feinteiligen Zusätze nicht für jede Getränkeanwendung zur Konservierung eingesetzt werden können.

Es bestand daher weiterhin die Aufgabe stabile und wirksame Mischungen enthaltend Dial-
 20 kyldicarbonat zu finden mit denen sich die Nachteile aus dem Stand der Technik überwinden lassen.

Überraschend wurde nun gefunden, dass Mischungen enthaltend Dialkyldicarbonat und Benzaldehyd oder/und dessen Derivate, sowohl stabiler als auch wirkstärker sind als Dialkyldicarbonat.

Gegenstand der Erfindung ist daher eine Mischung enthaltend mindestens

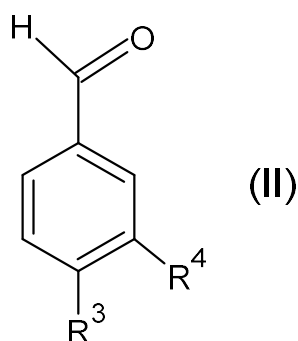
25 eine Verbindung der Formel (I)



wobei

R¹ und R² unabhängig voneinander für geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₈-Alkyl, Cycloalkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Alkynyl oder Benzyl stehen in einer Menge ≥ 90 Gew.%,

und mindestens einer Verbindung der Formel (II)



wobei

5 R^3 und R^4 unabhängig voneinander für H, Cl oder geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_8 -Alkyl stehen, in einer Menge von $1 \cdot 10^{-6}$ Gew.-% bis 0,1 Gew.-% bezogen auf die gesamte Gewichtsmenge der Mischung.

Bevorzugt stehen R^1 und R^2 unabhängig voneinander für geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_8 -Alkyl, C_2 - C_8 -Alkenyl, Phenyl oder Benzyl.

10 Besonders bevorzugt stehen R^1 und R^2 unabhängig voneinander für geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_5 -Alkyl, C_3 -Alkenyl oder Benzyl.

Ganz besonders bevorzugt stehen R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Methyl oder Ethyl.

15 In einer weiteren Ausführungsform sind die Verbindungen der Formel (I) Dimethyldicarbonat, Diethyldicarbonat, Di-iso-propyldicarbonat, Di-n-propyldicarbonat und Di-tert.-butyldicarbonat.

Ganz besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (I) Dimethyldicarbonat oder Diethyldicarbonat oder Mischungen dieser Verbindungen. Noch weiter bevorzugt ist die Verbindung der Formel (I) Dimethyldicarbonat.

20 Bevorzugt stehen R^3 und R^4 unabhängig voneinander für geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_4 -Alkyl und H.

Ganz besonders bevorzugt stehen R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl oder H.

Vorzugsweise sind die Verbindungen der Formel (II) 2-Methylbenzaldehyd, 3-Methylbenzaldehyd, 4-Methylbenzaldehyd, 2-Ethylbenzaldehyd, 3-Ethylbenzaldehyd, 4-

Ethylbenzaldehyd, 2-Methyl-3-ethylbenzaldehyd, 3-Methyl-4-ethylbenzaldehyd und Benzaldehyd oder Mischungen dieser Verbindungen.

Noch weiter bevorzugt ist die Verbindung der Formel (II) Benzaldehyd.

5 Bevorzugt enthält die Mischung mindestens 99,75 Gew.-% der Verbindungen der Formel (I) und $1 \cdot 10^{-6}$ Gew.-% bis 0,1 Gew.-% Verbindungen der Formel (II).

Noch weiter bevorzugt enthält die Mischung mindestens 99,75 Gew.-% Verbindungen der Formel (I) und $1 \cdot 10^{-6}$ Gew.-% bis $5 \cdot 10^{-4}$ Gew.-% der Verbindungen der Formel (II).

10 In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform enthält die Mischung mindestens 99,75 Gew.-% Verbindungen der Formel (I) und $1 \cdot 10^{-5}$ Gew.-% bis $1 \cdot 10^{-3}$ Gew.-% der Verbindungen der Formel (II). Dies entspricht einem Gewichtsverhältnis von 0,1 ppm bis 10 ppm der Verbindungen der Formel (II) bezogen auf die eingesetzte Gewichtsmenge der Verbindungen der Formel (I).

15 Die Mischungen können noch weitere Verbindungen, wie beispielsweise Phosphorverbindungen, wie vorzugsweise Phosphate oder Phosphorsäure oder andere Stabilisatoren, wie beispielsweise und vorzugsweise organische Carbonsäuren enthalten. Es können aber auch Verunreinigungen, wie beispielweise und vorzugsweise Methanol oder/und Dimethylcarbonat enthalten sein. Kohlendioxid kann ebenfalls enthalten sein. Verunreinigungen durch Methanol und Dimethylcarbonat können vorzugsweise in einer Menge $\leq 9,9$ Gew. % bezogen auf die gesamte Gewichtsmenge der erfindungsgemäßen
20 Mischung enthalten sein. Falls Methanol und Dimethyldicarbonat enthalten sind, dann besonders bevorzugt in einer Menge von 0,01 Gew.-% bis 0,24 Gew.-% bezogen auf die gesamte Gewichtsmenge der erfindungsgemäßen Mischung. Falls die Mischungen weitere Verbindungen, wie vorzugsweise Phosphorsäure enthalten, liegen diese vorzugsweise in einem Gewichtsverhältnis von 0,01 ppm bis 50 ppm bezogen auf die Gewichtsmenge der
25 gesamten Verbindungen in der Mischung vor.

Vorzugsweise enthält die Mischung neben Verbindungen der Formel (I) und (II), Methanol und Dimethylcarbonat und gegebenenfalls Phosphorsäure.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Mischung mindestens 99,8 Gew.-% Dimethyldicarbonat, $1 \cdot 10^{-6}$ Gew.-% bis $5 \cdot 10^{-4}$ Gew.-% der Verbindungen der Formel (II), insbesondere Benzaldehyd, $5 \cdot 10^{-3}$ Gew.-% bis $1 \cdot 10^{-6}$ Gew.-% Phosphorsäure und der Rest umfasst Methanol und Dimethylcarbonat.

Besonders bevorzugt enthält die Mischung 99,8 Gew.% Dimethyldicarbonat, $1 \cdot 10^{-6}$ Gew.% bis $5 \cdot 10^{-4}$ Gew.% der Verbindungen der Formel (II), insbesondere Benzaldehyd, $5 \cdot 10^{-3}$ Gew.% bis $1 \cdot 10^{-6}$ Gew.% Phosphorsäure und der Rest ist Methanol und Dimethylcarbonat.

- 5 Die erfindungsgemäßen Mischungen können über einen Zeitraum von mehreren Monaten gelagert werden, ohne dass es zu einer Zersetzung, die größer ist als 0,05 Gew.% der darin enthaltenen Dialkyldicarbonate, kommt. Die erfindungsgemäßen Mischungen können vorzugsweise über einen Zeitraum von mindestens 3 Monaten gelagert werden, ohne dass es zu einer Zersetzung die größer ist als 0,05 Gew.% (50 ppm), der darin enthaltenen Dialkyl-
- 10 dicarbonate kommt. Dabei liegt die Temperatur vorzugsweise bei 20 °C bis 40 °C.

Die erfindungsgemäßen Mischungen eignen sich hervorragend zur Sterilisierung und Konservierung von Lebensmitteln und insbesondere von Getränken gegen Befall und/oder Zersetzung durch Mikroorganismen.

- Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung der erfindungsgemäßen Mischungen zur Sterilisierung und Konservierung von Lebensmitteln und Getränken gegen Befall und/oder Zersetzung durch Mikroorganismen, wie vorzugsweise Bakterien, Pilze oder Hefen. Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Mischungen zur Sterilisierung und Konservierung von Getränken verwendet.
- 15

- Die erfindungsgemäßen Mischungen eignen sich zum Beispiel in hervorragender Weise als Kaltentkeimungsmittel für stille oder karbonisierte Getränke, wie vorzugsweise Sport-Getränke, fruchtsafthaltige Erfrischungsgetränke mit Saftanteilen von 0.1 bis 99%, Nektare, Säfte, Wein, weinhaltige Getränke, Biermischgetränke, Vitamingetränke, Isotonische Getränke und Energiegetränke. Ebenfalls geeignet sind sie für alkoholhaltige, alkohol-reduzierte wie auch alkoholfreie Getränke.
- 20

- Üblicherweise und vorzugsweise werden dazu die erfindungsgemäßen Mischungen in einem Gewichtsverhältnis zwischen 10 und 250 ppm bezogen auf die Gewichtsmenge der Getränke und/oder Lebensmitteln zugesetzt. Vorzugsweise erfolgt die Zugabe zeitnah zur Abfüllung der Getränke. Die Zumischung zu den Getränken erfolgt dabei vorzugsweise mit speziellen Dosierpumpen. Die erfindungsgemäßen Mischungen wirken dabei kontrollierend auf eine Reihe von Mikroorganismen wie fermentative Hefen, Schimmel oder fermentative Bakterien. Beispielfhaft und vorzugsweise seien hier etwa genannt *Asaia bogorensis*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Mycoderma*, *Brettanomyces* spp, *Lactobacillus brevis* und *Lactobacillus buchneri*. Daher sind von der Erfindung ebenfalls die Getränke umfasst, die mit der erfindungsgemäßen Mischung behandelt wurden.
- 25
- 30

- Von der Erfindung ist ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mischung umfasst. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mischungen kann beispielsweise und vorzugsweise die Verbindung der Formel (II) in flüssiger Form eingesetzt werden oder die Verbindung der Formel (II) wird pulverisiert verwendet. Die Verbindung der Formel (II) wird mit der Verbindung der Formel (I), vorzugsweise unter Rühren, vermischt. Hierzu kann man neben Umpumpen über Tankanlagen auch handelsübliche Rührvorrichtungen verwenden. Um eine gleichmäßige Einarbeitung zu gewährleisten kann auch mit Vorverdünnungen gearbeitet werden und diese dann langsam in einen Produktstrom eingegeben werden, beispielsweise über ein drei-Wege-Ventil. Die Zugabe der Reihenfolge ist hierbei nicht relevant, vorzugsweise wird die Verbindung der Formel (I) vorgelegt und die Verbindung der Formel (II), vorzugsweise dosiert, hinzugegeben. Ebenfalls möglich ist es die Verbindung der Formel (II) über eine Vorstufe zuzugeben, aus der sich beispielsweise während der Herstellung der Verbindung der Formel (I) die Verbindung der Formel (II) bildet.
- 15 Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung verdeutlichen, ohne diesen jedoch darauf zu beschränken.

Methode zur Analytik

Analytische Methode zur Bestimmung von Benzaldehyd in DMDC durch LRI-Kapillar-Gaschromatographie/Full-Scan MS:

- 5 3 g DMDC werden mit 20 mL Wasser und 10 mL 50 Gew.-% MgSO_4 versetzt. Dann wird 24 h gerührt und das DMDC quantitativ hydrolysiert. Für die Erstellung eines Blindwertes werden 20 mL Wasser und 10 mL 50 Gew.-% MgSO_4 gemischt und ebenfalls für einen Zeitraum von 24 h gerührt.

- 10 Nach 24 h wird 1 mL einer internen Standard-Valeriansäurepentylester-Lösung zugesetzt, dann mit 2 mL Extraktionslösungsmittel TBME (tert.-Butylmethylether) versetzt und unter Schütteln mind. 5 min extrahiert. Die organische Phase wird abgehoben und per full-scan GC-MS auf einer Restek™ Rtx™ -5 (Kapillarsäule – 10m Length, Allzweck-Säule aus Quarzglas für Arzneimittel, Lösungsmittelverunreinigungen, Pestizide, Kohlenwasserstoffe, PCB-Kongenere, ätherische Öle und halbflüchtige Stoffe) ab 35 °C bis 220 °C in einem flachen Temperatur-Gradienten separiert und detektiert.

Beispiele**Beispiel 1****Herstellung der erfindungsgemäßen Mischung 1**

Ein 5 Liter Glasgefäß wird mit 3.00 kg Dimethyldicarbonat beschickt. Die Reinheit des Dimethyldicarbonat beträgt 99,95%. Damit beträgt die Menge an Dimethyldicarbonat ebenfalls 99,95 Gew.-% in dem Glasgefäß. 3.0 mg Benzaldehyd werden abgewogen, mit 0.5 ml Dimethyldicarbonat (99,95%) aufgenommen und in das 5 Liter Glasgefäß pipettiert. Die Mischung wird 20 min gerührt. Man erhält Mischung 1, mit 1 ppm ($1 \cdot 10^{-4}$ Gew.%) Benzaldehyd.

Beispiel 2**Herstellung der erfindungsgemäßen Mischung 2**

Ein 5 Liter Glasgefäß wird mit 3.00 kg Dimethyldicarbonat beschickt. Die Reinheit des Dimethyldicarbonat beträgt 99,96%. Damit beträgt die Menge an Dimethyldicarbonat ebenfalls 99,96 Gew.-% in dem Glasgefäß. 3.0 mg Benzaldehyd werden abgewogen, mit 5 ml Dimethyldicarbonat (99,96%) aufgenommen, vermischt, und dieser Mischung werden 0.5 ml abgenommen und in das 5 Liter Glasgefäß pipettiert. Die Mischung wird 20 min gerührt. Man erhält Mischung 2, mit 0.1 ppm ($1 \cdot 10^{-5}$ Gew.%) Benzaldehyd.

Beispiel 3**Stabilität der erfindungsgemäßen Mischung 1**

Zwei Gefäße, eines mit 1000 ml der Mischung 1 aus Beispiel 1 (Gefäß A) sowie eines mit 1000 ml Dimethyldicarbonat ohne den Zusatz von Benzaldehyd (Gehalt an Benzaldehyd < 0.001 ppm, Gefäß B) werden drei Monate unter gleichen Bedingungen verschlossen gelagert. Zur Lagerung werden zwei 1.5 Liter Glasgefäße mit Schraubverschluss verwendet. Die Lagertemperatur beträgt 35°C. Danach wird die Reinheit des Dimethyldicarbonates gaschromatographisch bestimmt.

Ergebnis: Dimethyldicarbonat-Gehalt Gefäß A: 99,93 Gew.-%, Gefäß B: 99,83 Gew.-%

Beispiel 4

Stabilität der erfindungsgemäßen Mischung 2

5 Zwei Gefäße, eines mit 1000 ml der Mischung 2 aus Beispiel 2 (Gefäß A) sowie eines mit 1000 ml Dimethyldicarbonat ohne den Zusatz von Benzaldehyd (Gehalt an Benzaldehyd <0.001 ppm, Gefäß B) werden drei Monate unter gleichen Bedingungen gelagert. Zur Lagerung werden zwei 1.5 Liter Glasgefäße mit Schraubverschluss mit Überdruckventil verwendet. Die Lagertemperatur beträgt 38°C. Danach wird die Reinheit des Dimethyldicarbonates gaschromatographisch bestimmt.

Ergebnis: Dimethyldicarbonat-Gehalt Gefäß A: 99,92 Gew.-%, Gefäß B: 99,82 Gew.-%

10 **Beispiel 5**

Mikrobiologische Effizienz von erfindungsgemäßigem Dimethyldicarbonat in Getränk

15 In eine Mischung von 50 Vol.-% Apfelsaft/ 50 Vol.-% Wasser wurden unterschiedliche Keime in unterschiedlichen Konzentrationen eingebracht. Es wurde die Startkeimzahl bestimmt sowie ohne Wirkstoff, mit der erfindungsgemäßen Mischung aus Beispiel 1, und mit Dimethylcarbonat ohne Zusatz versetzt. Die Ergebnisse wurde in 10 ml Matrix durchgeführt. Die Versuche wurde jeweils dupliziert durchgeführt. Die Ergebnisse sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1

Ergebnisse Abtötewert *Asaia bogorensis*

Keimeinsaat	1 Keime / mL			10 Keime / mL			100 Keime / mL		
Wirkstoff Konzentration	Start	24 h	1 Woche	Start	24 h	1 Woche	Start	24 h	1 Woche
kein	1/2	10/7	+/+	10/7	66/94	+/+	104/102	+/+	+/+
250 ppm Dimethyldicarbonat mit 1 ppm Benzaldehyd	1/1	-/-	-/-	10/9	7/4	+/+	99/106	60/66	+/+
250 ppm Dimethyldicarbonat ohne Benzaldehyd	1/1	1/3	+/+	11/9	18/17	+/+	105/101	221/209	+/+

+ = ≥ 300 keimbildende Einheiten / mL

"Zahl" = Zahl der Mikroben / mL

- = keine Mikroben sichtbar

Ergebnisse Abtötewert *Saccharomyces cerevisiae*

Keimeinsaat	10000 Keime / mL			100 000 Keime / mL			1 000 000 Keime / mL		
Wirkstoff Konzentration	Start	24 h	1 Woche	Start	24 h	1 Woche	Start	24 h	1 Woche
kein	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+
250 ppm Dimethyldicarbonat mit 1 ppm Benzaldehyd	+/+	-/-	-/-	+/+	-/-	-/-	+/+	-/2	-/+
250 ppm Dimethyldicarbonat ohne Benzaldehyd	+/+	-/-	-/-	+/+	-/27	-/+	+/+	+/+	+/+

+ = ≥ 300 keimbildende Einheiten / mL

"Zahl" = Zahl der Mikroben / mL

- = keine Mikroben sichtbar

- Die Ergebnisse belegen die verbesserte Wirksamkeit einer Mischung aus 250 ppm Dimethyldicarbonat mit 1 ppm Benzaldehyd gegen *Asaia bogorensis* bei einer Keimeinsaat von 1 Keim / ml bis 100 Keime / ml und gegen *Saccaromyces cerevisiae* bei 100 000 Keimen /ml bis 1.000.000 Keime / ml, wobei zumindest die gleiche Wirksamkeit bei 1000
- 5 Keimen /ml gegenüber dem Dimethyldicarbonat ohne Benzaldehyd als Stabilisator erreicht wird.

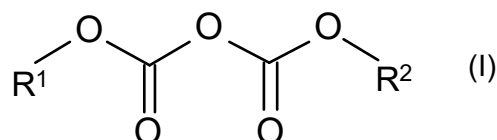
Beispiel 6

Erfindungsgemäße stabilisierte Getränke

- Eine Apfel-Schorle der Firma Adelholzener sowie ein Biermischgetränk der Firma Bitburger
- 10 (double lemon) wurden nicht steril geöffnet. Nach 60 min wurden den Getränken 200 ppm Dimethyldicarbonat aus Beispiel 1 zugesetzt. Die Getränke wurden daraufhin wieder luftdicht verschlossen. Die Getränke wurden bei 25 °C gelagert und waren > 3 Monate mikrobiologisch stabil. Es waren keine Veränderungen des Geschmacks oder Geruchs des Getränkes sichtbar und keine Entwicklung von Kohlendioxid.

Patentansprüche

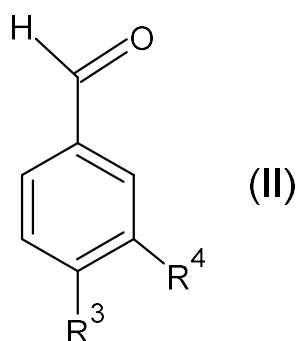
1. Mischung enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (I)



5 wobei

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_8 -Alkyl, Cycloalkyl, C_2 - C_8 -Alkenyl, C_2 - C_8 -Alkynyl oder Benzyl stehen, in einer Menge ≥ 90 Gew.%,

und mindestens einer Verbindung der Formel (II)



10

wobei

R^3 und R^4 unabhängig voneinander für H, Cl oder geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_8 -Alkyl stehen, in einer Menge von $1 \cdot 10^{-6}$ Gew.-% bis 0,1 Gew.-% bezogen auf die gesamte Gewichtsmenge der Mischung.

- 15 2. Mischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 und R^2 unabhängig voneinander für geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_5 -Alkyl, C_3 -Alkenyl oder Benzyl stehen.
3. Mischungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen der Formel (I) Dimethyldicarbonat oder Diethyldicarbonat oder Mischungen dieser Verbindungen sind.
- 20

4. Mischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass R^3 und R^4 unabhängig voneinander für geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_4 -Alkyl und H stehen.
- 5 5. Mischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen der Formel (II) Benzaldehyd ist.
6. Mischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 99,75 Gew.-% der Verbindungen der Formel (I) und $1 \cdot 10^{-6}$ Gew.-% bis 0,1 Gew.-% Verbindungen der Formel (II) enthalten sind.
- 10 7. Mischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung mindestens 99,75 Gew.-% Verbindungen der Formel (I) und $1 \cdot 10^{-6}$ Gew.-% bis $5 \cdot 10^{-4}$ Gew.-% der Verbindungen der Formel (II) enthält.
8. Mischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest der Mischung Methanol und Dimethyldicarbonat und gegebenenfalls Phosphorsäure umfasst.
- 15 9. Verfahren zur Herstellung der Mischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel (I) vorgelegt und die Verbindung der Formel (II), vorzugsweise dosiert, hinzugegeben werden.
10. Verwendungen der Mischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Sterilisierung und Konservierung von Lebensmitteln und Getränken gegen Befall und/oder Zersetzung durch Mikroorganismen.
- 20 11. Verwendung gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass Sport-Getränke, fruchtsafthaltige Erfrischungsgetränke mit Saftanteilen von 0.1 bis 99%, Nektare, Säfte, Wein, weinhaltige Getränke, Biermischgetränke, Vitamingetränke, Isotonische Getränke und Energiegetränke behandelt werden.
- 25 12. Getränke, dadurch gekennzeichnet, dass diese mit der Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 behandelt wurden.

Stabilisierte und wirkverstärkte Dialkyldicarbonate

Z u s a m m e n f a s s u n g

- 5 Die Erfindung betrifft Mischungen enthaltend Dialkyldicarbonate und Benzaldehyd und/oder dessen Derivate, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung zur Sterilisierung und Konservierung von Lebensmitteln und Getränken gegen Befall und/oder Zersetzung durch Mikroorganismen und die mit dieser Mischung konservierten Getränke.

Bescheinigung

Die angehefteten
Unterlagen stimmen mit der
als ursprünglich eingereicht
geltenden Fassung der auf
dem nächsten Blatt
bezeichneten europäischen
Patentanmeldung überein.

Certificate

The attached documents are
exact copies of the text in
which the European patent
application described on the
following page is deemed to
have been filed.

Attestation

Les documents joints à la
présente attestation sont
conformes au texte,
considéré comme
initialement déposé, de la
demande de brevet
européen qui est spécifiée à
la page suivante.

Patentanmeldung Nr.

Patent application No.

Demande de brevet n°.

23219619.6 / EP23219619

The organisation code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is EP23219619.

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.



V. Joseph

Anmeldung Nr:
Application no.: 23219619.6
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 22.12.23
Date de dépôt:

Anmelder / Applicant(s) / Demandeur(s):

LANXESS Deutschland GmbH
Kennedyplatz 1
50569 Köln/DE

Bezeichnung der Erfindung / Title of the invention / Titre de l'invention:

(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, oder falls die Anmeldung in einer Nicht-Amtssprache des EPA eingereicht wurde, siehe Beschreibung bezüglich ursprünglicher Bezeichnung.

If no title is shown, or if the application has been filed in a non-EPO language, please refer to the description for the original title.

Si aucun titre n'est indiqué, ou si la demande a été déposée dans une langue autre qu'une langue officielle de l'OEB, se référer à la description pour le titre original.)

STABILISIERTE UND WIRKVERSTÄRKTE DIALKYLDICARBONATE

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(Priorities) claimed / Priorité(s) revendiquée(s)

Staat/Tag/Aktenzeichen / State/Date/File no. / Pays/Date/Numéro de dépôt:

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten / Contracting States designated at date of filing / Etats contractants désignés lors du dépôt:

AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC ME MK MT NL
NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

Stabilisierte und wirkverstärkte Dialkyldicarbonate

Die Erfindung betrifft Mischungen enthaltend Dialkyldicarbonate und Benzaldehyd und/oder dessen Derivate, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung zur Sterilisierung und Konservierung von Lebensmitteln und Getränken gegen Befall und/oder Zersetzung durch Mikroorganismen und die mit dieser Mischung konservierten Getränke.

Dialkyldicarbonate, insbesondere Dimethyldicarbonat und Diethyldicarbonat, werden in der Getränkeindustrie zur Kaltentkeimung von alkoholfreien karbonisierten oder stillen Fruchtsaftgetränken, Fruchtsäften, Weinen, alkoholfreien Weinen, Ciders, Eis-Tees und anderen Getränken eingesetzt. Diese Technologie der Getränkestabilisierung hat eine Reihe von Vorteilen. Der herausragende Vorteil liegt dabei in der Tatsache begründet, dass Geschmack und Farbe, im Gegensatz zur Heißabfüllung, nicht beeinflusst werden. Auch gegenüber persistenten Konservierungsstoffen, wie Natriumbenzoat bzw. Benzoesäure oder Kaliumsorbat bzw. Sorbinsäure, besteht der Vorteil insbesondere in der Abwesenheit jeglicher geschmacklicher Beeinträchtigungen. Gegenüber einer kaltaseptischen Abfüllung sind besonders die ganz wesentlich geringeren Investitionskosten in Anlagentechnik als Vorteil beim Einsatz von Dialkyldicarbonaten bekannt.

Besonders hervorzuheben ist die antimikrobielle Aktivität von Dimethyldicarbonat, die sowohl gegen Bakterien als auch gegen Hefen und Pilze sehr gut ist. Durch die regulatorisch vorgeschriebenen maximalen Einsatzkonzentrationen von 250 ppm Dimethyldicarbonat in alkoholfreien Erfrischungsgetränken und 200 ppm in Wein werden in den meisten Fällen die schädlichen Mikroorganismen vollständig unterdrückt und inaktiviert. Dennoch gibt es Anwendungen, in welchen eine noch weiter verbesserte antimikrobielle Effektivität von Dimethyldicarbonat wünschenswert wäre. Dies kann insbesondere dann der Fall sein wenn aus operativer Sicht die Hygiene der Anlage nicht optimal gewährleistet werden kann. Hierfür kann es verschiedene Gründe geben, beispielsweise die Ausbildung der verfügbaren Arbeitskräfte, das Alter der Anlagen oder Anlagenteile, die Qualität der Zutaten oder auch die wirtschaftlichen Erfordernisse und Möglichkeiten des gesamten Produktionsgeschehens. Aus diesen Gründen ist eine Verstärkung der Wirkung von Dialkyldicarbonaten, insbesondere von Dimethyldicarbonat, besonders interessant.

Die Substanzklasse der Dialkyldicarbonate hat die besondere Eigenschaft in Kontakt mit entsprechenden Getränken in die abgeleiteten Alkohole und Kohlendioxid zu hydrolysieren. In Abhängigkeit von der Temperatur der Getränke während der Anwendung ist deshalb schon nach relativ kurzer Zeit die eigentlich aktive Substanz nicht mehr im Getränk vorhanden. Bei den üblichen Temperaturen zwischen 5 und 20 °C ist dies nach einigen Stunden

der Fall. Die Hydrolyse wird aber auch schon durch geringste Mengen von Wasser eingeleitet.

Der Zerfall von Dialkyldicarbonaten ist nicht nur auf die Hydrolyse beschränkt, ein Abbau findet auch durch eine spontane oder thermische Decarboxylierung statt. Dabei entsteht
5 Kohlendioxid und Dialkylcarbonat. Da die chemische Stabilität von Dimethyldicarbonat generell niedrig ist und grundsätzlich eine Tendenz zu Hydrolyse und Decarboxylierung besteht, sind Methoden zur Stabilisierung bei Herstellung, Lagerung und Transport von Dialkyldicarbonaten beschrieben worden.

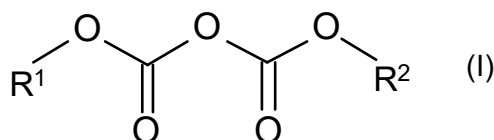
Aus der EP 2016041 B1 ist beispielsweise bekannt, dass Dialkyldicarbonate sowohl bei der
10 Destillation als auch bei der Lagerung oder/und dem Transport durch die Anwesenheit von Säuren stabilisiert werden können. Die EP 2013160 B1 offenbart die Stabilisierung von Dialkyldicarbonaten durch Phosphorverbindungen. Die EP 2024318 B1 beschreibt die Stabilisierung von Dialkyldicarbonaten mittels feinverteilten Zusätzen. Die Wirkung entsprechender Zusätze ist aber Mengen abhängig und kann nicht beliebig gesteigert werden.
15 Abhängig von den jeweiligen Anwendungen kann es z.B. zu Ausfällungen kommen, so dass die feinteiligen Zusätze nicht für jede Getränkeanwendung zur Konservierung eingesetzt werden können.

Es bestand daher weiterhin die Aufgabe stabile und wirksame Mischungen enthaltend Dialkyldicarbonate zu finden mit denen sich die Nachteile aus dem Stand der Technik über-
20 winden lassen.

Überraschend wurde nun gefunden, dass Mischungen enthaltend Dialkyldicarbonate und Benzaldehyd oder/und dessen Derivate, sowohl stabiler als auch wirkstärker sind als Dialkyldicarbonate.

Gegenstand der Erfindung ist daher eine Mischung enthaltend mindestens

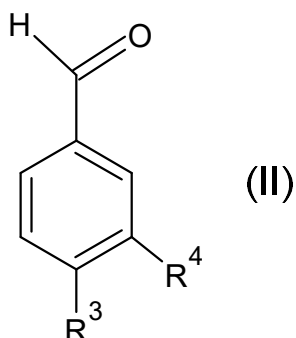
25 eine Verbindung der Formel (I)



wobei

R¹ und R² unabhängig voneinander für geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₈-Alkyl, Cycloalkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Alkynyl oder Benzyl stehen in einer Menge ≥ 90 Gew.%,

und mindestens einer Verbindung der Formel (II)



wobei

R³ und R⁴ unabhängig voneinander für H, Cl oder geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₈-Alkyl stehen, in einer Menge von 1*10⁻⁶ Gew.-% bis 0,1 Gew.-% bezogen auf die gesamte Gewichtsmenge der Mischung.

Bevorzugt stehen R¹ und R² unabhängig voneinander für geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, Phenyl oder Benzyl.

Besonders bevorzugt stehen R¹ und R² unabhängig voneinander für geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₅-Alkyl, C₃-Alkenyl oder Benzyl.

Ganz besonders bevorzugt stehen R¹ und R² unabhängig voneinander für Methyl oder Ethyl.

In einer weiteren Ausführungsform sind die Verbindungen der Formel (I) Dimethyldicarbonat, Diethyldicarbonat, Di-iso-propyldicarbonat, Di-n-propyldicarbonat und Di-tert.-butyldicarbonat.

Ganz besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (I) Dimethyldicarbonat oder Diethyldicarbonat oder Mischungen dieser Verbindungen. Noch weiter bevorzugt ist die Verbindung der Formel (I) Dimethyldicarbonat.

Bevorzugt stehen R³ und R⁴ unabhängig voneinander für geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₄-Alkyl und H.

Ganz besonders bevorzugt stehen R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl oder H.

Vorzugsweise sind die Verbindungen der Formel (II) 2-Methylbenzaldehyd, 3-Methylbenzaldehyd, 4-Methylbenzaldehyd, 2-Ethylbenzaldehyd, 3-Ethylbenzaldehyd, 4-Ethyl-

benzaldehyd, 2-Methyl-3-ethylbenzaldehyd, 3-Methyl-4-ethylbenzaldehyd und Benzaldehyd oder Mischungen dieser Verbindungen.

Noch weiter bevorzugt ist die Verbindung der Formel (II) Benzaldehyd.

5 Bevorzugt enthält die Mischung mindestens 99,75 Gew.-% der Verbindungen der Formel (I) und $1 \cdot 10^{-6}$ Gew.-% bis 0,1 Gew.-% Verbindungen der Formel (II).

Noch weiter bevorzugt enthält die Mischung mindestens 99,75 Gew.-% Verbindungen der Formel (I) und $1 \cdot 10^{-6}$ Gew.-% bis $5 \cdot 10^{-4}$ Gew.-% der Verbindungen der Formel (II).

10 In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform enthält die Mischung mindestens 99,75 Gew.-% Verbindungen der Formel (I) und $1 \cdot 10^{-5}$ Gew.-% bis $1 \cdot 10^{-3}$ Gew.-% der Verbindungen der Formel (II). Dies entspricht einem Gewichtsverhältnis von 0,1 ppm bis 10 ppm der Verbindungen der Formel (II) bezogen auf die eingesetzte Gewichtsmenge der Verbindungen der Formel (I).

15 Die Mischungen können noch weitere Verbindungen, wie beispielsweise Phosphorverbindungen, wie vorzugsweise Phosphate oder Phosphorsäure oder andere Stabilisatoren, wie beispielsweise und vorzugsweise organische Carbonsäuren enthalten. Es können aber auch Verunreinigungen, wie beispielsweise und vorzugsweise Methanol oder/und Dimethylcarbonat enthalten sein. Kohlendioxid kann ebenfalls enthalten sein. Verunreinigungen durch Methanol und Dimethylcarbonat können vorzugsweise in einer Menge $\leq 9,9$ Gew. % bezogen auf die gesamte Gewichtsmenge der erfindungsgemäßen Mischung
20 enthalten sein. Falls Methanol und Dimethyldicarbonat enthalten sind, dann besonders bevorzugt in einer Menge von 0,01 Gew.-% bis 0,24 Gew.-% bezogen auf die gesamte Gewichtsmenge der erfindungsgemäßen Mischung. Falls die Mischungen weitere Verbindungen, wie vorzugsweise Phosphorsäure enthalten, liegen diese vorzugsweise in einem Gewichtsverhältnis von 0,01 ppm bis 50 ppm bezogen auf die Gewichtsmenge der gesamten
25 Verbindungen in der Mischung vor.

Vorzugsweise enthält die Mischung neben Verbindungen der Formel (I) und (II), Methanol und Dimethylcarbonat und gegebenenfalls Phosphorsäure.

30 Ganz besonders bevorzugt enthält die Mischung 99,8 Gew.-% Dimethyldicarbonat, $1 \cdot 10^{-6}$ Gew.-% bis $5 \cdot 10^{-4}$ Gew.-% der Verbindungen der Formel (II), insbesondere Benzaldehyd, $5 \cdot 10^{-3}$ Gew.-% bis $1 \cdot 10^{-6}$ Gew.-% Phosphorsäure und der Rest ist Methanol und Dimethylcarbonat.

Die erfindungsgemäßen Mischungen können über einen Zeitraum von mehreren Monaten gelagert werden, ohne dass es zu einer Zersetzung, die größer ist als 0,05 Gew.% der darin enthaltenen Dialkyldicarbonate, kommt. Die erfindungsgemäßen Mischungen können vorzugsweise über einen Zeitraum von mindestens 3 Monaten gelagert werden, ohne dass es zu einer Zersetzung die größer ist als 0,05 Gew.% (50 ppm), der darin enthaltenen Dialkyldicarbonate kommt. Dabei liegt die Temperatur vorzugsweise bei 20 °C bis 40 °C.

Die erfindungsgemäßen Mischungen eignen sich hervorragend zur Sterilisierung und Konservierung von Lebensmitteln und insbesondere von Getränken gegen Befall und/oder Zersetzung durch Mikroorganismen.

10 Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung der erfindungsgemäßen Mischungen zur Sterilisierung und Konservierung von Lebensmitteln und Getränken gegen Befall und/oder Zersetzung durch Mikroorganismen, wie vorzugsweise Bakterien, Pilze oder Hefen. Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Mischungen zur Sterilisierung und Konservierung von Getränken verwendet.

15 Die erfindungsgemäßen Mischungen eignen sich zum Beispiel in hervorragender Weise als Kaltentkeimungsmittel für stille oder karbonisierte Getränke, wie vorzugsweise Sport-Getränke, fruchtsafthaltige Erfrischungsgetränke mit Saftanteilen von 0.1 bis 99%, Nektare, Säfte, Wein, weinhaltige Getränke, Biermischgetränke, Vitamingetränke, Isotonische Getränke und Energiegetränke. Ebenfalls geeignet sind sie für alkoholhaltige, alkoholreduzierte
20 wie auch alkoholfreie Getränke.

Üblicherweise und vorzugsweise werden dazu die erfindungsgemäßen Mischungen in einem Gewichtsverhältnis zwischen 10 und 250 ppm bezogen auf die Gewichtsmenge der Getränke und/oder Lebensmitteln zugesetzt. Vorzugsweise erfolgt die Zugabe zeitnah zur Abfüllung der Getränke. Die Zumischung zu den Getränken erfolgt dabei vorzugsweise mit
25 speziellen Dosierpumpen. Die erfindungsgemäßen Mischungen wirken dabei kontrollierend auf eine Reihe von Mikroorganismen wie fermentative Hefen, Schimmel oder fermentative Bakterien. Beispielfhaft und vorzugsweise seien hier etwa genannt *Asaia bogorensis*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Mycoderma*, *Brettanomyces* spp, *Lactobacillus brevis* und *Lactobacillus buchneri*. Daher sind von der Erfindung ebenfalls die Getränke umfasst, die
30 mit der erfindungsgemäßen Mischung behandelt wurden.

Von der Erfindung ist ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mischung umfasst. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mischungen kann beispielsweise und vorzugsweise die Verbindung der Formel (II) in flüssiger Form eingesetzt werden oder die Verbindung der Formel (II) wird pulverisiert verwendet. Die Verbindung der Formel (II)

- wird mit der Verbindung der Formel (I), vorzugsweise unter Rühren, vermischt. Hierzu kann man neben Umpumpen über Tankanlagen auch handelsübliche Rührvorrichtungen verwenden. Um eine gleichmäßige Einarbeitung zu gewährleisten kann auch mit Vorverdünungen gearbeitet werden und diese dann langsam in einen Produktstrom eingegeben werden, beispielsweise über ein drei-Wege-Ventil. Die Zugabe der Reihenfolge ist hierbei nicht relevant, vorzugsweise wird die Verbindung der Formel (I) vorgelegt und die Verbindung der Formel (II), vorzugsweise dosiert, hinzugegeben. Ebenfalls möglich ist es die Verbindung der Formel (II) über eine Vorstufe zuzugeben, aus der sich beispielsweise während der Herstellung der Verbindung der Formel (I) die Verbindung der Formel (II) bildet.
- 5
- 10 Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung verdeutlichen, ohne diesen jedoch darauf zu beschränken.

Methode zur Analytik

Analytische Methode zur Bestimmung von Benzaldehyd in DMDC durch LRI-Kapillar-Gaschromatographie/Full-Scan MS:

- 5 3 g DMDC werden mit 20 mL Wasser und 10 mL 50 Gew.-% MgSO_4 versetzt. Dann wird 24 h gerührt und das DMDC quantitativ hydrolysiert. Für die Erstellung eines Blindwertes werden 20 mL Wasser und 10 mL 50 Gew.-% MgSO_4 gemischt und ebenfalls für einen Zeitraum von 24 h gerührt.

- 10 Nach 24 h wird 1 mL einer internen Standard-Valeriansäurepentylester-Lösung zugesetzt, dann mit 2 mL Extraktionslösungsmittel TBME (tert.-Butylmethylether) versetzt und unter Schütteln mind. 5 min extrahiert. Die organische Phase wird abgehoben und per full-scan GC-MS auf einer Restek™ Rtx™ -5 (Kapillarsäule – 10m Length, Allzweck-Säule aus Quarzglas für Arzneimittel, Lösungsmittelverunreinigungen, Pestizide, Kohlenwasserstoffe, PCB-Kongenere, ätherische Öle und halbflüchtige Stoffe) ab 35 °C bis 220 °C in einem flachen Temperatur-Gradienten separiert und detektiert.

Beispiele**Beispiel 1****Herstellung der erfindungsgemäßen Mischung 1**

- Ein 5 Liter Glasgefäß wird mit 3.00 kg Dimethyldicarbonat beschickt. Die Reinheit des Dimethyldicarbonat beträgt 99.95%. Damit beträgt die Menge an Dimethyldicarbonat ebenfalls 99.95 Gew.-% in dem Glasgefäß. 3.0 mg Benzaldehyd werden abgewogen, mit 0.5 ml Dimethyldicarbonat (99.95%) aufgenommen und in das 5 Liter Glasgefäß pipettiert. Die Mischung wird 20 min gerührt. Man erhält Mischung 1, mit 1 ppm ($1 \cdot 10^{-4}$ Gew.%) Benzaldehyd.

Beispiel 2**Herstellung der erfindungsgemäßen Mischung 2**

- Ein 5 Liter Glasgefäß wird mit 3.00 kg Dimethyldicarbonat beschickt. Die Reinheit des Dimethyldicarbonat beträgt 99.96%. Damit beträgt die Menge an Dimethyldicarbonat ebenfalls 99.96 Gew.-% in dem Glasgefäß. 3.0 mg Benzaldehyd werden abgewogen, mit 5 ml Dimethyldicarbonat (99.96%) aufgenommen, vermischt, und dieser Mischung werden 0.5 ml abgenommen und in das 5 Liter Glasgefäß pipettiert. Die Mischung wird 20 min gerührt. Man erhält Mischung 2, mit 0.1 ppm ($1 \cdot 10^{-5}$ Gew.%) Benzaldehyd.

Beispiel 3**Stabilität der erfindungsgemäßen Mischung 1**

- Zwei Gefäße, eines mit 1000 ml der Mischung 1 aus Beispiel 1 (Gefäß A) sowie eines mit 1000 ml Dimethyldicarbonat ohne den Zusatz von Benzaldehyd (Gehalt an Benzaldehyd < 0.001 ppm, Gefäß B) werden drei Monate unter gleichen Bedingungen verschlossen gelagert. Zur Lagerung werden zwei 1.5 Liter Glasgefäße mit Schraubverschluss verwendet. Die Lagertemperatur beträgt 35°C. Danach wird die Reinheit des Dimethyldicarbonates gaschromatographisch bestimmt.

Ergebnis: Dimethyldicarbonat-Gehalt Gefäß A: 99.93 Gew.-%, Gefäß B: 99.83 Gew.-%

Beispiel 4

Stabilität der erfindungsgemäßen Mischung 2

5 Zwei Gefäße, eines mit 1000 ml der Mischung 2 aus Beispiel 2 (Gefäß A) sowie eines mit 1000 ml Dimethyldicarbonat ohne den Zusatz von Benzaldehyd (Gehalt an Benzaldehyd <0.001 ppm, Gefäß B) werden drei Monate unter gleichen Bedingungen gelagert. Zur Lagerung werden zwei 1.5 Liter Glasgefäße mit Schraubverschluss mit Überdruckventil verwendet. Die Lagertemperatur beträgt 38°C. Danach wird die Reinheit des Dimethyldicarbonates gaschromatographisch bestimmt.

Ergebnis: Dimethyldicarbonat-Gehalt Gefäß A: 99.92 Gew.-%, Gefäß B: 99.82 Gew.-%

10 **Beispiel 5**

Mikrobiologische Effizienz von erfindungsgemäßigem Dimethyldicarbonat in Getränk

15 In eine Mischung von 50 Vol-% Apfelsaft/ 50 Vol.-% Wasser wurden unterschiedliche Keime in unterschiedlichen Konzentrationen eingebracht. Es wurde die Startkeimzahl bestimmt sowie ohne Wirkstoff, mit der erfindungsgemäßen Mischung aus Beispiel 1, und mit Dimethyldicarbonat ohne Zusatz versetzt. Die Ergebnisse wurde in 10 ml Matrix durchgeführt. Die Versuche wurde jeweils dupliziert durchgeführt. Die Ergebnisse sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1

Ergebnisse Abtötewert *Asaia bogorensis*

Keimeinsaat	1 Keime / mL			10 Keime / mL			100 Keime / mL		
Wirkstoff Konzentration	Start	24 h	1 Woche	Start	24 h	1 Woche	Start	24 h	1 Woche
kein	1/2	10/7	+/+	10/7	66/94	+/+	104/102	+/+	+/+
250 ppm Dimethyldicarbonat mit 1 ppm Benzaldehyd	1/1	-/-	-/-	10/9	7/4	+/+	99/106	60/66	+/+
250 ppm Dimethyldicarbonat ohne Benzaldehyd	1/1	1/3	+/+	11/9	18/17	+/+	105/101	221/209	+/+

+ = ≥ 300 keimbildende Einheiten / mL

"Zahl" = Zahl der Mikroben / mL

- = keine Mikroben sichtbar

Ergebnisse Abtötewert *Saccharomyces cerevisiae*

Keimeinsaat	10000 Keime / mL			100 000 Keime / mL			1 000 000 Keime / mL		
Wirkstoff Konzentration	Start	24 h	1 Woche	Start	24 h	1 Woche	Start	24 h	1 Woche
kein	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+
250 ppm Dimethyldicarbonat mit 1 ppm Benzaldehyd	+/+	-/-	-/-	+/+	-/-	-/-	+/+	-/2	-/+
250 ppm Dimethyldicarbonat ohne Benzaldehyd	+/+	-/-	-/-	+/+	-/27	-/+	+/+	+/+	+/+

+ = ≥ 300 keimbildende Einheiten / mL

"Zahl" = Zahl der Mikroben / mL

- = keine Mikroben sichtbar

- Die Ergebnisse belegen die verbesserte Wirksamkeit einer Mischung aus 250 ppm Dimethyldicarbonat mit 1 ppm Benzaldehyd gegen *Asaia bogorensis* bei einer Keimeinsaat von 1 Keim / ml bis 100 Keime / ml und gegen *Saccaromyces cerevisiae* bei 100 000 Keimen /ml bis 1.000.000 Keime / ml, wobei zumindest die gleiche Wirksamkeit bei 1000
- 5 Keimen /ml gegenüber dem Dimethyldicarbonat ohne Benzaldehyd als Stabilisator erreicht wird.

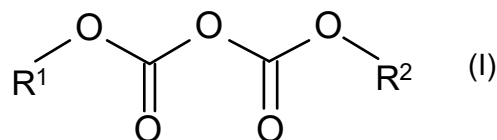
Beispiel 6

Erfindungsgemäße stabilisierte Getränke

- Eine Apfel-Schorle der Firma Adelholzener sowie ein Biermischgetränk der Firma Bitburger
- 10 (double lemon) wurden nicht steril geöffnet. Nach 60 min wurden den Getränken 200 ppm Dimethyldicarbonat aus Beispiel 1 zugesetzt. Die Getränke wurden daraufhin wieder luftdicht verschlossen. Die Getränke wurden bei 25 °C gelagert und waren > 3 Monate stabil.

Patentansprüche

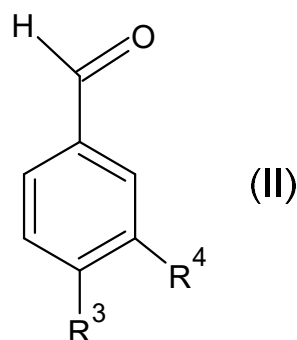
1. Mischung enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (I)



wobei

- 5 R^1 und R^2 unabhängig voneinander für geradkettiges oder verzweigtes $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkyl, Cycloalkyl, $\text{C}_2\text{-C}_8$ -Alkenyl, $\text{C}_2\text{-C}_8$ -Alkynyl oder Benzyl stehen, in einer Menge ≥ 90 Gew.%,

und mindestens einer Verbindung der Formel (II)



- 10 wobei

R^3 und R^4 unabhängig voneinander für H, Cl oder geradkettiges oder verzweigtes $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkyl stehen, in einer Menge von $1 \cdot 10^{-6}$ Gew.-% bis 0,1 Gew.-% bezogen auf die gesamte Gewichtsmenge der Mischung.

- 15 2. Mischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 und R^2 unabhängig voneinander für geradkettiges oder verzweigtes $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkyl, C_3 -Alkenyl oder Benzyl stehen.
3. Mischungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen der Formel (I) Dimethyldicarbonat oder Diethyldicarbonat oder Mischungen dieser Verbindungen sind.

4. Mischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass R³ und R⁴ unabhängig voneinander für geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₄-Alkyl und H stehen.
5. Mischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen der Formel (II) Benzaldehyd ist.
6. Mischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 99,75 Gew.-% der Verbindungen der Formel (I) und 1*10⁻⁶ Gew.-% bis 0,1 Gew.-% Verbindungen der Formel (II) enthalten sind.
10. 7. Mischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung mindestens 99.75 Gew.-% Verbindungen der Formel (I) und 1*10⁻⁶ Gew.-% bis 5*10⁻⁴ Gew.-% der Verbindungen der Formel (II) enthält.
8. Mischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest der Mischung aus Methanol und Dimethyldicarbonat und gegebenenfalls Phosphorsäure besteht.
15. 9. Verfahren zur Herstellung der Mischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel (I) vorgelegt und die Verbindung der Formel (II), vorzugsweise dosiert, hinzugegeben werden.
10. 10. Verwendungen der Mischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Sterilisierung und Konservierung von Lebensmitteln und Getränken gegen Befall und/oder Zersetzung durch Mikroorganismen.
20. 11. Verwendung gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass Sport-Getränke, fruchtsafthaltige Erfrischungsgetränke mit Saftanteilen von 0.1 bis 99%, Nektare, Säfte, Wein, weinhaltige Getränke, Biermischgetränke, Vitamingetränke, Isotonische Getränke und Energiegetränke behandelt werden.
25. 12. Getränke, dadurch gekennzeichnet, dass diese mit der Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 behandelt wurden.

Stabilisierte und wirkverstärkte Dialkyldicarbonate

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die Erfindung betrifft Mischungen enthaltend Dialkyldicarbonate und Benzaldehyd und/oder dessen Derivate, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung zur Sterilisierung und Konservierung von Lebensmitteln und Getränken gegen Befall und/oder Zersetzung durch Mikroorganismen und die mit dieser Mischung konservierten Getränke.

5

P A T E N T S

CESION

El (los) suscrito (s)

1. Erasmus VOGL
2. Marcus TAUPP

en consideración al pago de la suma de 1 USD, que he(mos) recibido, por el presente documento cedo (cedemos) a

LANXESS Deutschland GmbH

una compañía constituida de conformidad con las leyes de Alemania

con oficinas en **Kennedyplatz 1, 50569 Köln, DE**

todos los derechos y títulos sobre la invención denominada

Reivindicando prioridad de EP 23219619.6 con fecha 22.12.2023 y de EP 23219952.1 con fecha 22.12.2023

EL CESIONARIO firma también el presente y declara que acepta dicha cesión

Dado y firmado hoy

en

ASSIGNMENT

The undersigned

1. Erasmus VOGL
2. Marcus TAUPP

in consideration of the sum of 1 USD, the receipt of which is hereby acknowledged, by these presents do sell, assign and transfer unto

LANXESS Deutschland GmbH

a corporation organized under the laws of Germany

having a place of business at **Kennedyplatz 1, 50569 Köln, DE**

all rights and title to the invention related to "Stabilized and boosted dialkyl dicarbonates"

Claiming priority from EP 23219619.6 dated 22.12.2023 and from EP 23219952.1 dated 22.12.2023

THE ASSIGNEE signs these presents and declares that accepts the aforesaid assignment

Given and signed this

in *Cologne*

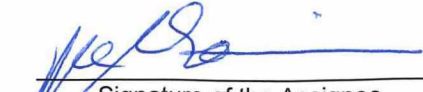
29.11.2024 Erasmus Vogl

Erasmus VOGL
Signature of the Assignor
(Firma del cedente)

27.11.24 Mr. Taupp

Marcus TAUPP
Signature of the Assignor
(Firma del cedente)

P A T E N T S



Signature of the Assignee
(Firma del cesionario)
Dr. B. Viethmann