

P-33.679

B. 68/Spain
"Hop Extracts"

333.438



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 16 de noviembre de 1.966, con el número 333.438

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de BUSH BOAKE ALLEN LIMITED, entidad británica, establecida en Wharf Road, Londres, Inglaterra, por:

"UN METODO DE PREPARAR UN EXTRACTO DE LUPULO
QUE CONTIENE ISOHUMULONA".

La presente invención se refiere a la manufactura de extractos de lúpulo y a dar sabor con ellos a la cerveza.

5 El término "humulonas" se usa aquí genéricamente incluyendo los alfa-ácidos presentes en el lúpulo, por ejemplo humulona, cohumulona, adhumulona y posthumulonas, las isohumulonas tales como la isohumulona, isocohumulona, iso-

adhumulona e isoposthumulonas y las sales solubles en agua de las humulonas antes mencionadas. En "isohumulonas" se incluyen los isohumulatos de metal alcalino. En "alfa-ácidos" se incluyen la humulona, cohumulona, adhumulona y posthumulonas preparadas sintéticamente. "Aceite fijo" se refiere al aceite contenido en las semillas de lúpulo, que no es extraído por el agua hirviente en las operaciones usuales de cervecería. "Aceite esencial" se refiere a los aceites relativamente volátiles que contribuyen al aroma del lúpulo.

En el procedimiento tradicional de cervecería, el lúpulo se hierve con mosto, antes de la etapa de fermentación. En el transcurso de esta ebullición, una parte de las resinas blandas (que comprenden alfa-ácidos débilmente ácidos) se isomeriza a una forma soluble en agua, y se disuelve en el mosto. Se ha observado desde hace mucho que este material isomerizado soluble en agua, que comprende isohumulonas, es el principal responsable del gusto amargo de la cerveza. El procedimiento tradicional tiene muchas desventajas; por ejemplo, es necesario almacenar gran cantidad de lúpulo, que está sujeto a lento deterioro; es difícil obtener un grado consistente de amargor; y, en particular, el agua hirviendo solo isomeriza a una pequeña proporción de las humulonas presentes en el lúpulo, de forma que se desperdicia mucho de su amargor potencial.

Se ha hecho un cierto número de intentos para extraer del lúpulo los ingredientes esenciales de sabor, usando disolventes orgánicos. Una desventaja de tales extractos es que, además de las humulonas y otros ingredientes deseables del lúpulo, el disolvente orgánico tiende a



separar ingredientes indeseables del lúpulo, que pueden originar sabores desagradables. Además, los alfa-ácidos extraídos solo son isomerizados parcialmente por adición a mosto hirviente.

5 Para preparar isohumulonas eficazmente, se ha propuesto poner en contacto los alfa-ácidos con álcali caliente. La principal desventaja de esta técnica es que cuando el lúpulo, o extractos de lúpulo con disolvente, se pomen en contacto con álcali caliente, experimentan una de
10 gradación ciertos ingredientes, aparte de las humulonas, originando sabores desagradables.

 Se han propuesto diversos métodos para separar los alfa-ácidos de los otros productos extraídos del lúpulo, para preparar isohumulonas puras, pero estos métodos
15 han sido generalmente demasiado costosos para su aplicación comercial. Además, las isohumulonas puras no comunican todo el sabor de la cerveza tradicional, y su uso exclusivo tiene como resultado que se pierdan otros ingredientes de sabor presentes en el lúpulo.

20 En las solicitudes de patente pendientes núm. 15363/63, 36382/63 y 16437/66 se han descrito métodos por los que se pueden eliminar del extracto de lúpulo los ingredientes de sabor indeseables, tales como aceites fijos, por redisolución en metanol acuoso; y métodos por los que
25 se pueden isomerizar los alfa-ácidos con álcali acuoso, sin generar los malos sabores usuales, disolviendo el extracto en un disolvente inmiscible con agua, efectuando un reparto con álcali acuoso, y recuperando isohumulonas de la fase acuosa. Sin embargo, se ha hallado que tienen lugar nuevas
30 pérdidas de isohumulonas cuando los extractos isomerizados



preparados de esta forma se añaden a la cerveza. Se ha descubierto ahora que esto es debido al arrastre de isohumulonas en material resinoso insoluble en agua, tal como lupulonas, que son extraídas por el álcali y que precipitan en la cerveza.

5

Se ha descubierto que se puede preparar un extracto de lúpulo, que comprende gran proporción de isohumulonas sustancialmente exentas de lupulonas, aceites fijos y material desagradable degradado por álcali, si una solución de extracto de lúpulo en un disolvente inmiscible con agua, que disuelva a las sales humulato con menos facilidad que lo hace el agua, se pone en contacto con álcali acuoso a pH suficiente para transferir los alfa-ácidos a la fase acuosa, en forma de sales humulato, pero no suficiente para transferir las lupulonas a la fase acuosa, en forma de sales lupulato. Se ha descubierto además que los otros ingredientes deseables del lúpulo, incluyendo aceites esenciales y lupulonas, se pueden usar convenientemente con tal de que sean separados de las humulonas antes de su isomerización, liberados de cualquier aceite fijo y añadidos al mosto como "aditivo para la caldera de cocción" antes que las isohumulonas.

10

15

20

25

30

La invención proporciona un método para preparar un extracto de lúpulo que contiene isohumulona, el cual comprende poner en contacto con un álcali acuoso una solución de un extracto de lúpulo con disolvente, en un disolvente inmiscible con agua que disuelve a las sales humulato menos fácilmente que lo hace el agua, formando una mezcla que tiene un pH final suficiente para transferir los alfa-ácidos a la fase acuosa, en forma de sales humulato, pero



no suficiente para transferir las lupulonas a la fase acuosa en forma de sales lupulato; separar la fase acuosa; y convertir en isohumulonas los alfa-ácidos contenidos en ella, por ejemplo, mediante álcali acuoso caliente.

5 La invención proporciona también un método para dar amargor a la cerveza, que comprende: preparar un aditivo para dar amargor, que comprende alfa-ácidos sustancialmente exentos de aceites fijos, aceites esenciales y lupulonas y un aditivo para la caldera de cocción que comprende
10 lupulonas y aceites esenciales, sustancialmente exentos de aceite fijo; convertir en isohumulonas las humulonas del aditivo para dar amargor; añadir al mosto el aditivo para la caldera de cocción y añadir después el aditivo isomerizado para dar amargor.

15 Preferiblemente, la extracción inicial del lúpulo se efectúa con lúpulo secado en secadero de lúpulo. Sin embargo, también se puede emplear lúpulo fresco o secado por congelación.

20 Se puede usar una variedad de disolventes para la extracción, incluyendo alcoholes, cetonas tales como acetona y disolvente hidrocarbonado clorado. Se ha descubierto que el benceno es particularmente adecuado.

25 Para efectuar el reparto con álcali acuoso se puede emplear la solución de extracto crudo en el disolvente de extracción, con tal de que este último sea inmisible con agua y disuelva a las sales humulato de metal alcalino menos fácilmente que lo hace el agua. Se ha hallado que los
30 mejores disolventes inmiscibles con agua, para su uso en la operación de reparto, son los hidrocarburos apolares; por ejemplo, el éter de petróleo es especialmente adecuado. Si



se desea, el disolvente extractor se puede separar por evaporación y disolver el extracto crudo en el disolvente inmiscible con agua. Como alternativa, cuando se emplea para la extracción un disolvente adecuado, tal como benceno, la solución inicial de extracto se puede concentrar por evaporación de parte del disolvente extractor y poner en contacto la solución concentrada con el álcali acuoso, usando, por ejemplo, un extractor en contracorriente.

El álcali acuoso a usar en la operación de reparto es preferiblemente un carbonato de metal alcalino o amónico, acuoso (se prefieren particularmente tales carbonatos, ya que se forma un bicarbonato que actúa como agente tampón), especialmente el carbonato sódico o potásico. El álcali se debe usar en cantidad suficiente para proporcionar un pH final que extraiga las humulonas como humulatos, pero que no extraiga las lupulonas como lupulatos. El pH preferido para la fase acuosa inmediatamente antes de la separación de la fase orgánica depende del disolvente inmiscible con agua elegido. En el caso del éter de petróleo, el pH puede estar comprendido entre 9 y 9,5, dando una separación eficaz de las humulonas, pero no de ninguna cantidad sustancial de lupulonas. Cuando se usa benceno, el pH puede ser de hasta 9,8. El álcali debe estar lo suficientemente diluído para evitar que las humulonas sean separadas por efecto salino, por cualquier bicarbonato formado durante la extracción. Por ejemplo, es adecuada una solución de menos de 5% en peso/volumen de carbonato y preferiblemente menos de 3% en peso/volumen de carbonato, habiéndose hallado que de 2,5 a 2% de carbonato, en peso/volumen, dá resultados especialmente buenos. Si se desea, el



reparto se puede efectuar en dos o más etapas. Por ejemplo, en la primera etapa el pH de la mezcla final puede ser de 9 a 9,2. Se separará la fase acuosa y la fase orgánica se pondrá en contacto con porciones de álcali a pH sucesivamente mayores. Cada porción de álcali se pone en contacto con porciones sucesivas de la solución, hasta que el pH llega al nivel final deseado y entonces se separa. Como alternativa, la totalidad de la operación de reparto se puede efectuar en un solo extractor continuo en contracorriente.

Una dificultad que se ha encontrado cuando las humulonas son separadas por una técnica de reparto, en que las humulonas se han de recuperar de un sistema acuoso diluido, es el considerable coste de evaporar el gran volumen de disolvente, para recuperar el extracto. Además, las humulonas están sujetas a deterioro por calentamiento prolongado. Se ha descubierto que las humulonas se pueden recuperar de la solución acuosa añadiendo a la misma una sal soluble en agua de un metal que forme una sal humulato insoluble en agua.

La sal usada para precipitar las humulonas puede ser cualquier sal soluble en agua de un catión cuyas sales humulato sean insolubles en la solución acuosa y cuyo carbonato sea preferiblemente insoluble en metanol acuoso concentrado, por ejemplo, un metal alcalinotérreo, preferiblemente calcio o magnesio. El anión no tiene importancia. Por ejemplo, se puede emplear cualquier cloruro, bromuro, yoduro, sulfato, nitrato, acetato o sal similar, soluble en agua, de un metal tal como calcio, magnesio, cinc, cobre, estroncio o níquel. Se puede determinar fácilmente por tanteo si una sal concreta es adecuada.



La sal humulato precipitada se puede filtrar, disolver en un disolvente orgánico adecuado, por ejemplo metanol y convertir en humulato de metal alcalino, añadiendo el correspondiente carbonato de metal alcalino, -
5 con lo que precipita un carbonato metálico insoluble. El primer precipitado, que contiene sales humulato insolubles, se pone normalmente en contacto con metanol cuando está aún húmedo (por ejemplo 97 a 100% de metanol), suficiente para dar al menos 90% en peso/volumen de metanol en la solución. El carbonato de metal alcalino, preferi-
10 blemente K_2CO_3 , se añade en forma de solución acuosa concentrada. El resultado es que después de la separación del carbonato precipitado (por ejemplo por filtración) y del metanol (por ejemplo por evaporación), queda una so-
15 lución acuosa concentrada de las sales de metal alcalino de las humulonas. Esta solución, después de cualquier ajuste necesario del pH y concentración, se hierve para isomerizar las humulonas. También se pueden isomerizar las humulonas antes de la precipitación como sal insoluble,
20 ble, en cuyo caso se precipita una sal isohumulato.

Como alternativa del método antes descrito para convertir un humulato o isohumulato metálico insoluble en humulato o isohumulato de metal alcalino, también se puede emplear un material intercambiador de cationes
25 adecuado (por ejemplo, un material intercambiador de cationes del tipo vendido en el comercio como Zeo Carb 225) para separar de la solución metanólica los iones metálicos no deseados. La solución resultante se puede neutralizar después hasta un pH de 9 a 10,2, por ejemplo con
30 KOH. Se recupera el metanol y el extracto neutralizado se



hierve con álcali.

Se ha descubierto que el álcali más eficaz en la operación de reparto es el carbonato sódico, pero que la operación de isomerización se efectúa más eficazmente sobre el humulato potásico. Por tanto, se prefiere poner la solución inmiscible en agua en contacto con carbonato sódico acuoso, separar la fase acuosa, recuperar la sal humulato de la fase acuosa, convertir el humulato en humulato potásico e isomerizar luego el humulato potásico por ejemplo con hidróxido o carbonato potásico acuoso.

Para evitar las operaciones de filtración, necesarias cuando se precipitan sales humulato insolubles, se ha ideado un método alternativo para separar los humulatos o isohumulatos de la solución acuosa. Según esta alternativa se prefiere poner en contacto la solución acuosa de humulatos o isohumulatos de metal alcalino, después de la separación del disolvente inmiscible con agua, con un disolvente polar de bajo punto de ebullición, inmiscible con agua, que sea lo suficientemente polar para extraer los humulatos de metal alcalino de la solución acuosa. Preferentemente, los humulatos de metal alcalino son separados por efecto salino, por adición de una sal soluble en agua del metal alcalino; por ejemplo, cuando se ha usado carbonato sódico para el reparto inicial, se puede emplear NaCl para separar los humulatos sódicos por efecto salino. Los disolventes polares inmiscibles con agua preferidos son ésteres de bajo punto de ebullición, tal como acetato de etilo o isopropilo, cetonas tales como metilisobutilcetona y alcoholes inmiscibles con agua.

La solución de humulatos de metal alcalino en el



disolvente polar inmiscible con agua se puede evaporar para recuperar el humulato. Sin embargo, preferiblemente, se preparan inicialmente humulatos sódicos y luego se convierten en humulatos potásicos en solución. Por ejemplo, la solución en el disolvente polar se puede agitar con un exceso de ácido mineral acuoso, y lavar con agua, para separar el ácido y cualquier sal residual de metal alcalino, usada en la operación de separación por efecto salino. Las humulonas así preparadas se pueden convertir en humulatos potásicos, por ejemplo, por adición del KOH acuoso suficiente para llevar el pH hasta aproximadamente 9. El humulato potásico se puede isomerizar separando primero por ebullición el disolvente inmiscible con agua, ajustando el pH a aproximadamente 10, y luego hirviendo la solución acuosa restante.

Las humulonas, separadas de las lupulonas y aceites esenciales según esta memoria descriptiva, se pueden isomerizar con álcali acuoso. Preferiblemente, el pH está comprendido entre 10,0 y 11 (por ejemplo 10,2). Se prefieren las temperaturas mayores de 90°C, por ejemplo, el punto de ebullición.

Preferiblemente, el extracto que contiene isohumulona se añade a la cerveza después de la fermentación.

Los ingredientes del lúpulo que permanecen en el disolvente inmiscible con agua, usado en la operación u operaciones iniciales de reparto, se pueden recuperar después de la separación de la fase acuosa, y liberar de cualquier aceite fijo y ceras de lúpulo, por redisolución en metanol acuoso, como se ha descrito en la solicitud 15363/63.

Los materiales purificados comprenden lupulonas y aceites



esenciales, junto con resinas blandas y duras y se pueden añadir al mosto. Entonces se debe hervir el mosto, separando así las fracciones más volátiles de los aceites esenciales, dejando solo las trazas de las fracciones menos volátiles, normalmente presentes en la cerveza. Como alternativa, la mezcla que comprende lupulonas y aceites esenciales se puede destilar con vapor de agua, antes de su adición al mosto o cerveza. El extracto que contiene lupulona se puede añadir, en cualquier caso, antes que el extracto que contiene isochumulona.

Si se desea, el aditivo para la caldera de cocción puede comprender o se puede usar en unión con, otros ingredientes de lúpulo, tal como los materiales solubles en agua que están normalmente presentes en la cerveza, por ejemplo, taninos y proteínas solubles. Los extractos según la invención se pueden usar en unión con lúpulo corriente.

Si se desea, cualquier aceite fijo se puede separar del extracto inicial antes de la operación de disolución en el disolvente inmiscible con agua usado en el reparto inicial con álcali acuoso. Por ejemplo, el extracto inicial se puede disolver en metanol acuoso a de 80 a 90%, como se describe en la antes mencionada solicitud 15363/63. Si se desea, las lupulonas se pueden convertir en humulonas por tratamiento químico adecuado, por ejemplo oxidación alcalina.

La invención se describirá ahora con más detalle en el siguiente ejemplo.

Ejemplo 1

20



Un lúpulo seco molido se sometió a extracción
don éter ligero de petróleo (p.eb., 75 a 95°C), a tempe-
ratura de 30°C. La mayor parte del disolvente se separó
5 del extracto por destilación y se llevó a la siguiente
etapa un concentrado que contenía aproximadamente 20% en
peso/volumen de sólidos totales en el éter de petróleo.
Esta solución se agitó energicamente con una solución di-
luida (2,5% en peso/volumen) de carbonato potásico en agua,
10 continuandose gradualmente la adición de esta última solu-
ción hasta que el pH de la fase acuosa llegó a de 9,0 a
9,2. Se dejó sedimentar la mezcla, y la capa acuosa se
retiró y se reservó. La solución en éter de petróleo se
agitó luego con más solución de carbonato potásico, aña-
15 dido progresivamente hasta que el pH alcanzó un valor de
10,0 a 10,2, se dejó sedimentar la mezcla y luego se reti-
ró la capa inferior. Esta solución secundaria contenía una
pequeña cantidad de las humulonas deseadas, no separadas
por el primer tratamiento, pero contenía además algunas
20 lupulonas. Se usó como primera parte de la solución reque-
rida para extraer las humulonas de una nueva cantidad de
solución de extracto de lúpulo en éter de petróleo, cuando
las lupulonas fueron separadas por el éter de petróleo;
luego se añadió gradualmente más solución de carbonato
25 potásico, para elevar el valor del pH hasta de 9,0 a 9,1.
La solución acuosa inicial (pH de 9,0 a 9,2) de las tandas
primera y subsiguientes de extracto de lúpulo, se lavó con
éter de petróleo limpio, para separar cualquier material
restante no deseado, y luego se trató con una solución



acuosa al 50% en peso/volumen, de cloruro cálcico en cla-
ro exceso, para precipitar las sales cálcicas de los áci-
dos de lúpulo deseados. Las sales cálcicas de las humulo-
nas se recogieron por filtración a vacío, o mediante una
5 centrífuga y, estando aún húmedas, se disolvieron en al-
cohol metílico. El sólido insoluble, consistente en carbo-
nato y bicarbonato cálcico, no se separó en esta etapa. Se
añadió carbonato potásico (50% en peso/volumen, en agua) a
la solución metanólica, hasta que se obtuvo un valor del
10 pH de 12,0 a 12,2; esto provocó la total precipitación de
los iones calcio, en forma de carbonato y/o bicarbonato
cálcico, convirtiéndose las humulonas en sus sales potási-
cas solubles. El carbonato y bicarbonato cálcico insolu-
bles se separaron por filtración, el filtrado se ajustó a
15 un pH de 9,8 a 10,2 con ácido cítrico y se separó de él el
metanol, por destilación bajo vacío parcial. La solución
acuosa residual de las sales potásicas de las humulonas se
diluyó con más agua, produciendo una solución manejable
que contenía 30% en peso/volumen de sólidos totales, se
20 hirvió durante aproximadamente 45 min, para efectuar la
isomerización, luego se concentró por destilación a vacío,
hasta obtener un extracto blando que contenía de 10 a 20%
de agua. El extracto blando se podía secar a vacío, for-
mando un producto seco que se podía pulverizar. Los pro-
25 ductos obtenidos según el método anterior contenían de 40
a 60% de isohumulonas y eran adecuados para su adición a
cerveza sin lúpulo, o con poco lúpulo, después de la fer-
mentación.

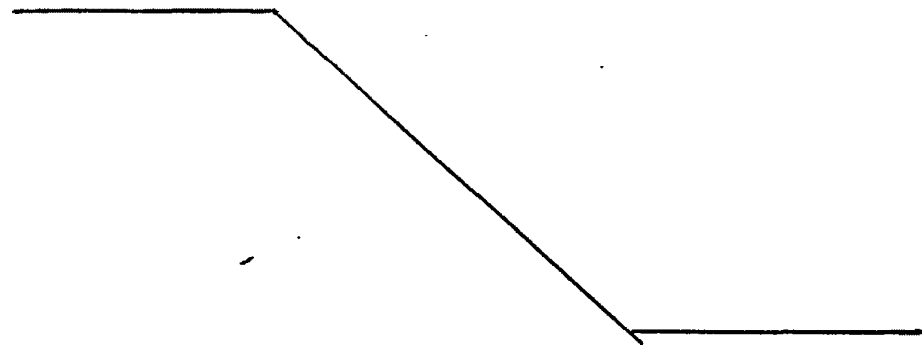
La solución en éter de petróleo de la que se ha-
30 bían extraído las humulonas, se sometió a destilación pa-

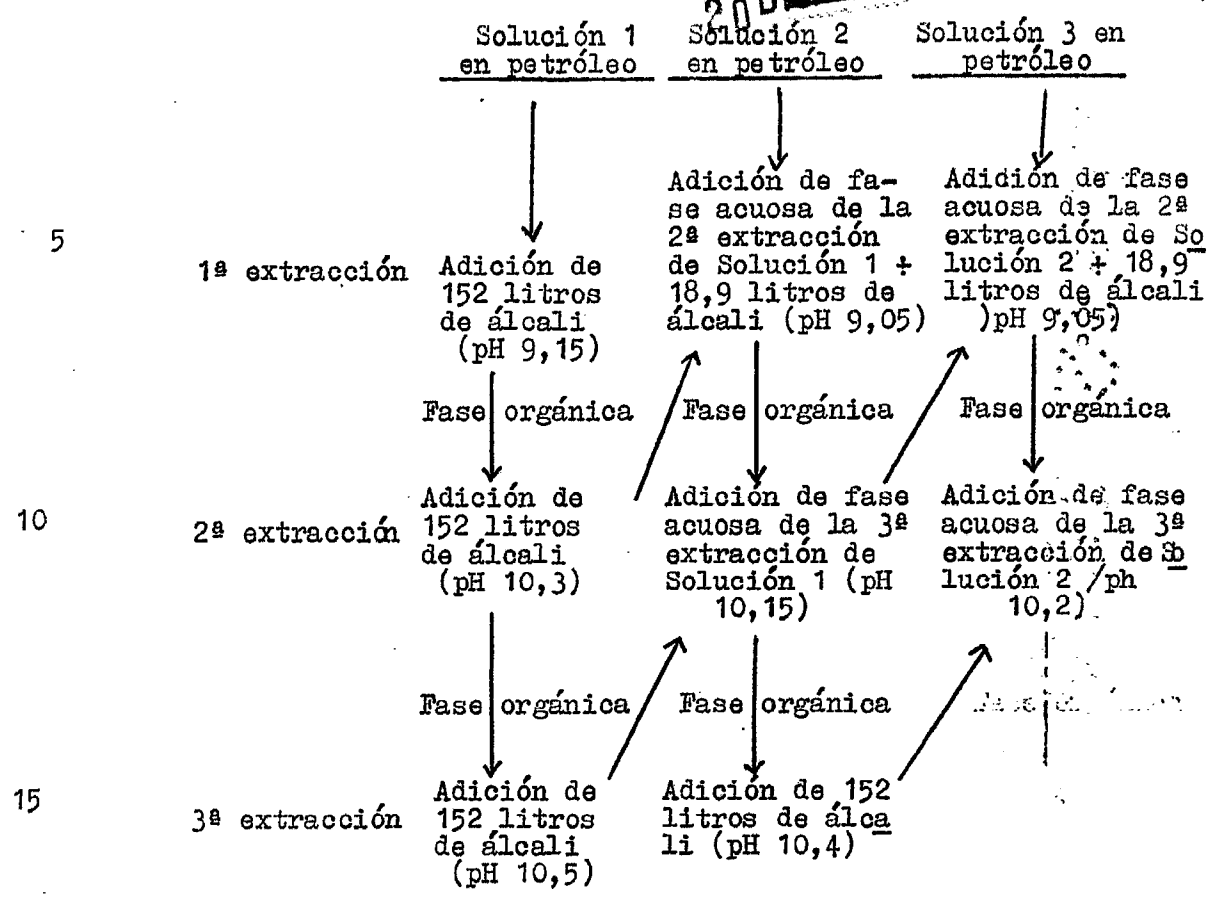


ra recuperar el disolvente. El extracto resultante, que
contenía lupulonas y otras resinas de lúpulo y aceite
esencial de lúpulo, además de aceite de semilla de lú-
pulo y otros constituyentes indeseables, se purificó lue-
5 go con alcohol metílico acuoso al 85%, como se describe
en las solicitudes núm. 15363/63 y 36382/63, y se halló
adecuado para su uso como "aditivo para la caldera de
cocción", en la producción de cerveza, lo que permite
que se utilicen con la máxima ventaja los constituyentes
10 deseables, incluyendo el aceite esencial de lúpulo y las
lupulonas.

Ejemplo 2

Un extracto de lúpulo (68 kg), obtenido sometiendo
lúpulo seco a extracción con benceno y que conte-
15 nía 27,4% de humulonas (por conductimetría), se disol-
vió en éter de petróleo (p.eb., 75 a 95°C; 189 litros).
Se desechó la materia insoluble, y la solución se divi-
dió en tres partes iguales en volumen (83 litros cada
una). Cada porción se sometió a extracción con solución
20 acuosa de carbonato sódico al 2% en peso/volumen, a 40°C
en contracorriente, hasta un pH de 9,0 a 9,1, como se in-
dica en la tabla siguiente:





Las tres soluciones acuosas a pH 9,15 y 9,05 se juntaron y lavaron con éter de petróleo (p.eb., 75 a 95°C; 189 litros).

La solución acuosa lavada resultante (volumen total 492 litros) se trató con una solución acuosa saturada de cloruro sódico (57 litros) y se extrajo con tres porciones de acetato de etilo (cada una de 57 litros). Las soluciones resultantes en acetato de etilo se combinaron y trataron con ácido clorhídrico acuoso al 10% en peso/volumen (38 litros). Después de agitar a conciencia, se dejó separar la mezcla y se retiró y desecho la fase acuosa inferior. La solución en acetato de etilo se trató con hidróxido potásico acuoso al



10% en peso/volumen (cantidad suficiente), por adición gradual con agitación, hasta que el pH de la fase acuosa llegó a 9,0. La capa acuosa inferior se retiró y se reservó. Se separó el disolvente de la solución en acetato de etilo, por
5 destilación y la capa acuosa reservada se añadió al residuo. El pH de la solución acuosa se ajustó a un valor de 10,0, por adición de carbonato potásico acuoso al 25% en peso/volumen (cantidad suficiente), y la mezcla se hirvió a presión atmosférica durante 90 min, para efectuar la isomerización.

10 La solución isomerizada se evaporó luego a vacío, dando el producto requerido (28,3 kg), en forma de extracto blando que contenía 48,8% de isohumulonas (por análisis en contracorriente) y 20% de agua residual.

15 Por tanto, el tanto por ciento de recuperación de isohumulonas del material de partida fué el 73,6% del teórico.

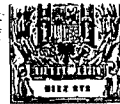
Ejemplo 3

Un extracto de lúpulo (66 kg), obtenido sometiendo lúpulo seco a extracción con benceno, y que contenía 26,9%
20 de humulonas, se disolvió en éter de petróleo (p.eb., 75 a 95°C; 280 litros); y se reservó la materia insoluble. La solución resultante se agitó enérgicamente con solución acuosa de carbonato sódico al 2% (680 litros en total), añadida en cantidades de 38 litros después de una cantidad inicial
25 de 568 litros, hasta que el pH de la fase acuosa llegó a un valor de 9,1; la capa acuosa se retiró y se lavó con éter de petróleo limpio (p.eb. 75 a 95°C; 189 litros). La solución acuosa lavada se reservó y la capa de petróleo relativamente limpio se usó, junto con una nueva cantidad (76 litros)
30 de petróleo limpio, para disolver una nueva cantidad



(64 kg) de extracto de lúpulo. La solución inicial en petróleo, de la que se había extraído la mayor parte de las humulonas, se volvió a someter a extracción con solución acuosa de carbonato sódico al 2% en peso/volumen (568 litros), hasta un pH resultante de 10,2; esta solución se usó como primera solución extractora para la segunda cantidad de extracto de lúpulo ya disuelta en éter de petróleo, siendo el volumen (577 litros) suficiente para conseguir un valor del pH igual a 9,1, tras agitar. La solución acuosa se retiró y se lavó con éter de petróleo limpio (p.ej. 75 a 95°C; 189 litros), y luego se reservó para nuevo tratamiento.

Las dos soluciones acuosas reservadas (pH 9,1) se trataron con solución acuosa de cloruro cálcico al 25% (68 litros) y el precipitado de sales cálcicas resultante se recogió en un filtro de vacío. Sin secar, el precipitado se disolvió en metanol absoluto (680 litros), y la solución resultante se trató con carbonato potásico acuoso al 50% en peso/volumen (43,5 litros) dando un valor del pH igual a 12,0. El carbonato cálcico precipitado se separó por filtración y el pH del filtrado se redujo a un valor de 9,0 por adición de solución acuosa de ácido cítrico al 25% en peso/volumen (3,4 litros). Luego se recuperó el metanol por destilación a vacío. Se añadió al residuo el agua destilada suficiente para dar un volumen total de 208 litros y se añadió el carbonato potásico acuoso al 50% en peso/volumen (5,7 litros), suficiente para dar un valor del pH igual a 10,1. Luego se hirvió la solución a presión atmosférica durante 50 min, para efectuar la isomerización y luego se concentró bajo vacío, hasta que el concentrado pesó 82 kg. Des



pués de reposar durante 24 horas, este material se separó en dos capas, siendo la inferior una capa viscosa marrón, que era el producto deseado, que pesaba 66 kg, y contenía 36,6% de isohumulonas y 18% de agua.

5 Por tanto, la recuperación de isohumulonas a partir de las humulonas presentes en el extracto original de lúpulo (131 kg con 26,9% de humulonas), fué del 69% de la teórica.

10 Las soluciones residuales en éter de petróleo se destilaron, para recuperar el disolvente, y el residuo, junto con el residuo reservado, insoluble en petróleo, se purificó por tratamiento con metanol al 90% en peso/volumen, para rechazar el aceite de semilla de lúpulo y otro material, no deseados. Por recuperación del metanol se obtuvo un aditivo para la caldera de cocción
15 (41 kg) rico en lupulonas y aceite esencial de lúpulo.

Ejemplo 4

Un extracto de lúpulo (18 kg), obtenido por extracción de lúpulo secado en secadero de lúpulo con benceno y que contenía 32,4% de humulonas (por conductividad),
20 se disolvió en 76 litros de benceno. Esta solución en benceno se sometió a extracción en contracorriente con solución acuosa de carbonato sódico al 2%, a temperatura de 40°C, en un "aparato de disco rotatorio para poner en con
25 tacto". El caudal relativo entre las soluciones de carbonato acuoso y de benceno fué de 76 litros/hora a 38 litros hora, bajo condiciones de flujo estacionario. La solución acuosa de carbonato procedente del aparato para poner en contacto (208 litros), a un pH igual a 9,7 se recogió y



5 filtró para separar el material arrastrado. El filtrado transparente se volvió a calentar a 40°C, y se trató con 9 kg de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, disueltos en 19 litros de agua. Las sales cálcicas precipitadas se obtuvieron separando por
10 filtración la solución acuosa, en una centrífuga de cesta. Los humulatos cálcicos se disolvieron en 38 litros de metanol caliente (40°C), y se añadió carbonato potásico acuoso al 25% en peso/volumen (9,5 litros), para elevar el pH hasta 12,0. El precipitado resultante se separó por filtración y el filtrado transparente se volvió a
15 ajustar a un pH igual a 9,0, con solución saturada de ácido cítrico (70 ml) y el metanol se recuperó bajo vacío, a una temperatura de 40°C. El concentrado de humulona potásica, después de la recuperación de metanol, se disolvió en 19 litros de agua destilada, se ajustó el pH a 10,0, con solución acuosa de carbonato potásico al 25% en peso/volumen, y las humulonas se isomerizaron a isohumulonas, por ebullición a presión atmosférica durante 1,5 horas. Al
20 acabar, la solución se evaporó rápidamente hasta obtener un extracto blando, bajo vacío, produciendo 9 kg de producto acabado. El ensayo del producto dió 50% de isohumulonas por análisis C.C.D. (en contradorriente), dando una recuperación del 77,2% de humulonas contenidas en el extracto de lúpulo original.

25 La solución en benceno extraída, exenta ahora de humulonas, se destiló para recuperar el benceno. El residuo (11 kg) se liberó de aceite de semilla de lúpulo y de otros constituyentes indeseables, por disolución en metanol al 90% en peso/volumen, rechazo del material
30 insoluble y recuperación del metanol, dando un aditivo



para la caldera de cocción (5,5 kg) rico en lupulonas y aceite esencial de lúpulo.

5 La presente solicitud que corresponde a la pre-
sentada en Gran Bretaña con fecha 17 de noviembre de
1.965 bajo el número 48866(65, se acoge a los beneficios
del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad In-
dustrial.

N O T A

10 Los puntos de invención, propia y nueva, que se
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente
de Invención en España, por VEINTE años, son los si-
guientes:

15 1.- Un método de preparar un extracto de lúpulo
que contiene isohumulona, que comprende poner en contacto
con un álcali acuoso una solución de un extracto de lúpulo
en disolvente, en un disolvente inmiscible con agua
que disuelva a las sales humulato de metal alcalino me-
nos fácilmente que lo hace el agua, teniendo la mezcla fi-
nal un pH suficiente para transferir los alfa-ácidos a la
20 fase acuosa, en forma de sales humulato, pero no suficien-
te para transferir las lupulonas a la fase acuosa en for-
ma de sales lupulato; separar la solución acuosa que con-
tiene las sales humulato; e isomerizar luego las sales hu-
mulato.

25 2.- Método según la reivindicación 1, donde el



disolvente inmiscible con agua es un disolvente apolar.

5 3.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde el álcali acuoso es un carbonato de metal alcalino o amónico.

4.- Método según la reivindicación 3, donde el álcali acuoso es carbonato sódico o potásico acuoso.

10 5.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 3 ó 4, donde la concentración de la solución de carbonato es menor de 5% en peso/volumen.

6.- Método según la reivindicación 5, donde la concentración del carbonato es menor de 3% en peso/volumen.

15 7.- Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde las sales humulato son isomerizadas mediante álcali acuoso caliente.

8.- Método según la reivindicación 7, donde dicho álcali acuoso caliente es carbonato sódico o potásico.

20 9.- Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el extracto de lúpulo en disolvente se prepara empleando benceno como disolvente extractor.

25 10.- Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el disolvente inmiscible con agua es éter de petróleo.

11.- Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el disolvente inmiscible con agua es el mismo que el disolvente extractor.

30 12.- Método según cualquiera de las reivindicaciones



ciones precedentes, donde la solución en el disolvente
inmiscible con agua se pone en contacto con Na_2CO_3 , y
los humulatos sódicos se convierten en humulatos potási-
cos, y luego se isomerizan, poniéndolos en contacto con
5 álcali acuoso caliente.

13.- Método según la reivindicación 12, donde
la solución en el disolvente inmiscible con agua se po-
ne en contacto con carbonato sódico acuoso, y los humula-
tos sódicos así formados se convierten en humulatos potá-
10 sicos, y luego se isomerizan mediante carbonato o hidró-
xido potásico acuoso.

14.- Método según cualquiera de las reivindica-
ciones precedentes, donde la sal humulato, o un isohumu-
lato derivado de ella, se recupera directamente de la fa-
se acuosa, sin sustancial evaporación de la última.
15

15.- Método según cualquiera de las reivindica-
ciones anteriores, donde se añade a la fase acuosa una -
sal soluble en agua de un catión que forme un humulato -
insoluble en agua, y se separa el humulato o isohumulato
20 precipitado.

16.- Método según la reivindicación 15, donde
el catión es calcio o magnesio.

17.- Método según cualquiera de las reivindica-
ciones 15 y 16, donde el humulato o isohumulato insolu-
25 ble se disuelve en un disolvente orgánico en el que sea
insoluble el carbonato del catión metálico, y se añade a
él un carbonato de metal alcalino.

18.- Método según la reivindicación 17, donde
el catión metálico tiene un carbonato que es soluble en
30 metanol, el disolvente orgánico es metanol y la solución



final contiene hasta 10% en volumen de agua.

5 19.- Método según la reivindicación 14, donde la fase acuosa se pone en contacto con un disolvente inmiscible en agua, que sea lo suficientemente polar para extraer de la fase acuosa humulatos o isohumulatos de metal alcalino.

20.- Método según la reivindicación 19, donde el disolvente polar inmiscible con agua es un éster o cetona de bajo punto de ebullición.

10 21.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 19 y 20, donde se añade a la fase acuosa una sal soluble en agua, que tenga el mismo catión de metal alcalino que el humulato o isohumulato.

15 22.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 21, donde el disolvente polar inmiscible con agua se pone en contacto con ácido acuoso en exceso, después de separarle de la fase alcalina acuosa.

20 23.- Método según la reivindicación 22, donde la solución acidificada se pone en contacto con hidróxido potásico.

25 24.- Método según la reivindicación 23, donde los humulatos potásicos preparados según tal reivindicación son recuperados por evaporación del disolvente polar inmiscible con agua e isomerizado por contacto con hidróxido o carbonato potásico acuoso caliente.

25.- Un método de preparar un extracto de lúpulo que contiene isohumulona.



Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de veinticuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

27 AGO. 1967

P.A.

Alberto de Elorza
Alberto de Elorza