

P - 35.997

B. 68/Spain "Hop
Extracts" (Div.)

343705

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de BUSH BOAKE ALLEN LIMITED.

entidad / ~~de nacionalidad~~ Británica:

con domicilio en Wharf Road, Londres, Inglaterra.

por: "METODO PARA DAR AMARGOR A LA CERVEZA"

(Clase Internacional C12c).



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, isoadhumulona e isoposthumulonas, y las sales solubles en agua de las humulonas antes menciona-
10 das. 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 -
15 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.

20 En el procedimiento tradicional de cervecería, el lúpulo se hierve conmosto, 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 -
25 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 -
30 a lento deterioro; es difícil obtener un grado consisten-



te de amargor; y, en particular, el agua hirviente solo isomeriza a una pequeña proporción de las humulonas presentes en el lúpulo, de forma que se desperdicia mucho de su amargor potencial.

5

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.

10

15

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 ponen en contacto con álcali caliente, experimentan una degradación ciertos ingredientes, aparte de las humulonas, originando sabores desagradables.

20

25

Se han propuesto diversos métodos para separar los alfa-ácidos de los otros productos extraídos del lúpulo, para preparar isohumulonas puras, pero estos métodos 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.

30

En las solicitudes de patente pendientes nº 15363/63, 36382/63 y 16437/66, se han descrito métodos



5 por los que se pueden eliminar del extracto de lúpulo -
los ingredientes de sabor indeseables, tales como acei-
tes fijos, por redisolución en metanol acuoso; y méto-
dos por los que se pueden isomerizar los alfa-ácidos con
10 álcali acuoso, sin generar los malos sabores usuales, -
disolviendo el extracto en un disolvente inmisible -
con agua, efectuando un reparto con álcali acuoso, y -
recuperando isohumulonas de la fase acuosa. Sin embar-
go, se ha hallado que tienen lugar nuevas pérdidas de -
isohumulonas cuando los extractos isomerizados prepara-
dos de esta forma se añaden a la cerveza. Se ha des-
cubierto ahora que esto es debido al arrastre de iso-
humulonas en material resinoso insoluble en agua, tal
como lupulonas, son extraídas por el álcali y que preci-
pitan en la cerveza.

15 Se ha descubierto que se puede preparar un -
extracto de lúpulo, que comprende gran proporción de -
isohumulonas sustancialmente exentas de lupulonas, acei-
tes fijos y material desagradable degradado por álcali,
20 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 un pH suficiente para trans-
ferir los alfa-ácidos a la fase acuosa, en forma de sa-
25 les de humulato, pero no suficiente para transferir -
las lupulonas a la fase acuosa, en forma de sales lupu-
lato. Se ha descubierto además que los otros ingredien-
tes deseables del lúpulo, incluyendo aceites esenciales
y lupulonas, se pueden usar convenientemente con tal -
30 de que sean separados de las humulonas antes de su iso-



merización, liberados de cualquier aceite fijo y añadidos al mosto como "aditivo para la caldera de cocción", antes que las isohumulonas.

5 La invención proporciona un método para preparar un extracto de lúpulo que contiene isohumulonas, 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; -
10 separar la fase acuosa; y convertir en isohumulonas los alfa-ácidos contenidos en ella, por ejemplo mediante álcali acuoso caliente.

15 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 lupulonas y aceites esenciales, sustancialmente exentos de aceite fijo; convertir en isohumulonas las humulonas del aditivo para dar amargor; añadir al mosto -
20 el aditivo para la caldera de cocción y añadir después el aditivo isomerizado para dar amargor.

25 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.

30 343705



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.

5

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 inmiscible con agua y disuelva a las sales humulato de metal alcalino menos fácilmente que lo hace el agua. Se ha hallado que los 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.

10

15

20

25

30

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 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 pe-
tróleo, el pH puede estar comprendido entre 9 y 0,5, dan-
do una separación eficaz de las humulonas, pero no de -
ninguna cantidad sustancial de lupulonas. Cuando se usa
5 benceno, el pH puede ser de hasta 9,8. El álcali debe -
estar lo suficientemente diluído para evitar que las hu-
mulonas sean separadas por efecto salino, por cualquier
bicarbonato formado durante la extracción. Por ejemplo,
10 es adecuada una solución de menos de 5% en peso/volumen
de carbonato, y preferiblemente menos de 3% en peso/vo-
lumen de carbonato, habiéndose hallado que de 2,5 a 2% -
de carbonato, en peso/volumen, dá resultados especialmen-
te buenos. Si se desea, el reparto se puede efectuar en
15 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 su-
20 cesivas 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
25 humulonas son separadas por una técnica de reparto, en
que las humulonas se han de recuperar de un sistema acue-
so diluído, es el considerable coste de evaporar el gran
volumen de disolvente, para recuperar el extracto. Ade-
más, las humulonas están sujetas a deterioro por calen-
tamiento prolongado. Se ha descubierto que las humulonas
30



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.

5 La sal usada para precipitar las humulonas -
puede ser cualquier sal soluble en agua de un catión cu-
yas sales humulato sean insolubles en la solución acuo-
sa, y cuyo carbonato sea preferiblemente insoluble en
metanol acuoso concentrado, por ejemplo un metal alcali-
notérreo, preferiblemente calcio o magnesio. El anión
10 no tiene importancia. Por ejemplo, se puede emplear cual-
quier cloruro, bromuro, yoduro, sulfato, nitrato, aceta-
to, o sal similar, soluble en agua, de un metal tal co-
mo calcio, magnesio, cinc, cobre, estroncio o níquel. -
Se puede determinar fácilmente por tanteo si una sal -
15 concreta es adecuada.

La sal humulato precipitada se puede filtrar,
disolver en un disolvente orgánico adecuado, por ejem-
plo metanol, y convertir en humulato de metal alcalino,
añadiendo el correspondiente carbonato de metal alcalino,
20 con lo que precipita un carbonato metálico insoluble. -
El primer precipitado, que contiene sales humulato inso-
lubles, se pone normalmente en contacto con metanol cuan-
do está aún húmedo (por ejemplo 97 a 100% de metanol) -
suficiente para dar al menos 90% en peso/volumen de me-
tanol en la solución. El carbonato de metal alcalino, -
25 preferiblemente K_2CO_3 , se añade en forma de solución acuo-
sa concentrada. El resultado es que después de la separa-
ción del carbonato precipitado (por ejemplo por filtra-
ción), y del metanol (por ejemplo por evaporación), que-
30 da una solución acuosa concentrada de las sales de metal

343705



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 ante de la precipitación como sal insoluble, 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 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 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 hu-



mulatos 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. Preferiblemente, 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 con 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 pueden - 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 se-



parando primero por ebullición el disolvente inmiscible con agua, ajustando el pH a aproximadamente 10, y luego hirviendo la solución acuosa restante.

5 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.

10 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 isohumulona.

15

20

25

Si se desea, el aditivo para la caldera de cocción puede comprender, o se puede usar en unión con, otros

30



ingredientes de lúpulo, tal como los materiales solu-
bles en agua que están normalmente presentes en la cer-
veza, por ejemplo taninos y proteínas solubles. Los ex-
tractos según la invención se pueden usar en unión con
5 lúpulo corriente.

Si se desea, cualquier aceite fijo se puede -
separar del extracto inicial antes de la operación di-
solución en el disolvente inmiscible con agua, usado en
el reparto inicial con álcali acuoso. Por ejemplo, el -
10 extracto inicial se puede disolver en metanol acuoso a
de 80 a 95%, como se describe en la antes mencionada so-
licitud 15363/63. Si se desea, las lupulonas se pueden -
convertir en humulonas por tratamiento químico adecuado,
por ejemplo oxidación alcalina.

15 La invención se describirá ahora con más deta-
lle en el siguiente ejemplo:

Ejemplo 1

Un lúpulo seco molido se sometió a extracción
con éter ligero de petróleo (p.eb., 75 a 95°C), a tempe-
20 ratura de 30°C. La mayor parte del disolvente se separó
del extracto por destilación, y se llegó a la siguiente
etapa un concentrado que contenía aproximadamente 20% -
en peso/volumen de sólidos totales en el éter de petró-
leo. Esta solución se agitó energicamente con una solu-
25 ción diluida (2,5% en peso/volumen) de carbonato potási-
co en agua, continuándose gradualmente la adición de es-
ta última solución 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 -
30 éter de petróleo se agitó luego con más solución de car-



mbonato potásico, añadido progresivamente hasta que el -
pH alcanzó un valor de 10,0 a 10,2, se dejó sedimentar
la mezcla, y luego se retiró la capa inferior. Esta so-
lución secundaria contenía una pequeña cantidad de las
5 humulonas deseadas, no separadas por el primer tratamien-
to, pero contenía además algunas lupulonas. Se usó como
primera parte de la solución requerida para extraer las
humulonas de una nueva cantidad de solución de extracto
de lúpulo en éter de petróleo, cuando las lupulonas fue-
10 ron separadas por el éter de petróleo; luego se añadió
gradualmente más solución de carbonato 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
15 de petróleo limpio, para separar cualquier material res-
tante no deseado, y luego se trató con una solución acuo-
sa, al 50% en peso/volumen, de cloruro cálcico en claro
exceso, para precipitar las sales cálcicas de los ácidos
de lúpulo deseados. Las sales cálcicas de las humulonas
20 se recogieron por filtración a vacío, o mediante una cen-
trífuga, y, estando aún húmedas, se disolvieron en alco-
hol 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 -
25 agua) a la solución metanólica, hasta que se obtuvo un
valor del pH de 12,0 a 12,2; esto provocó la total pre-
cipitación de los iones calcio, en forma de carbonato -
y/o bicarbonato cálcico, convirtiéndose las humulonas -
en sus sales potásicas solubles. El carbonato y bicarbo-
30 nato cálcico insolubles se separaron por filtración, el



filtrado se ajustó a un pH de 9,8, a 10,2 con ácido cí-
trico, y se separó de él el metanol, por destilación ba-
jo vacío parcial. La solución acuosa residual de las -
sales potásicas de las humulonas se diluyó con más agua,
5 produciendo una solución manejable que contenía 30% en
peso/volumen de sólidos totales, se hirvió durante apro-
ximadamente 45 min, para efectuar la isomerización, lue-
go se concentró por destilación a vacío, hasta obtener -
un extracto blando que contenía de 10 a 20% de agua. El
10 extracto blando se podía secar a vacío, formando un pro-
ducto seco que se podía pulverizar. Los productos obteni-
dos 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 fermentación.

15 La solución en éter de petróleo de la que se -
habían extraído las humulonas, se sometió a destilación
para recuperar el disolvente. El extracto resultante, -
que contenía lupulonas y otras resinas de lúpulo, y acei-
te esencial de lúpulo, además de aceite de semilla de lú-
20 pulo y otros constituyentes indeseables se purificó luego
con alcohol metílico acuoso al 85%, como se describe en
las solicitudes nº 15363/63 y 36382/63, y se halló adecua-
do para su uso como "aditivo para la caldera de cocción"
en la producción de cerveza, lo que permite que se uti-
25 licen con la máxima ventaja los constituyentes deseables,
incluyendo el aceite esencial de lúpulo y las lupulonas.

Ejemplo 2

Un extracto de lúpulo (68 kg), obtenido someti-
endo lúpulo seco a extracción con benceno, y que contenía
30 27,4% de humulonas (por conductimetría), se disolvió en



éter de petróleo (p. eb., 75 a 95°C; 189 litros). Se desechó la materia insoluble, y la solución se dividió en tres partes iguales en volumen (83 litros cada una). Cada porción se sometió a extracción con solución 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 indica en la tabla siguiente:

| | Solución 1 en petróleo. | Solución 2 en petróleo | Solución 3 en petróleo. |
|---------------------|--|---|--|
| 10 1ª extracción | Adición de 152 litros de álcali (pH 9,15) | | |
| | Fase orgánica | | |
| 15 2ª extracción | Adición de 152 litros álcali (pH 10,3) | Adición de fase acuosa de la 2ª extracción de Solución 1 + 18,9 li- tros de álcali (pH -- 9,05) | Adición de fase acuosa de la 2ª extracción de Solución 2 + 18,9 li- tros de álcali (pH - 9,05) |
| | Fase orgánica | Fase orgánica | Fase orgánica |
| 20 3ª extracción | Adición de 152 litros de álcali (pH 10,5) | Adición de fase acuosa de la 3ª extracción de Solución 1 (pH 10,15) | Adición de fase acuosa de la 3ª extracción de Solución 2 (pH 10,2) |
| | | Fase orgánica | |
| | | Adición de 152 litros de álcali (pH 10,4) | |

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 combi-



naron 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 desechó 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 destilación, y la capa cuosa 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.

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.

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% 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 energicamente con solución acuosa de carbonato sódico al 2% (680 litros en total), añadida en cantidades de 38 litros despues de



una cantidad inicial 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) 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.eb. 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).

343705



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. Después 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.

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.

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 (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), se disolvió en 76 litros de benceno. Esta so-



lución 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 contacto". 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 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 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 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 acabar, la solución se evaporó rápidamente hasta obtener un extracto blando, bajo vacío, produciendo 9 kg de producto acabado. El ensayo del producto dio 50% de isohumulonas por ané



lisis C.C.D. (en contracorriente), dando una recuperación del 77,2% de humulonas contenidas en el extracto de lúpulo original.

5

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 insoluble y recuperación del metanol, dando un aditivo para la caldera de cocción (5,5 kg) rico en lupulonas y aceite esencial de lúpulo.

10

La presente solicitud que corresponde a la presentada en la 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 Industrial.

15

20

- N O T A -

25

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 siguientes:

30

1.- Método para dar amargor a la cerveza, que

343705



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 lupulonas y aceites
5 esenciales sustancialmente exentos de aceites fijos; -
convertir en isohumulonas los alfa-ácidos del aditivo -
para dar amargor; añadir al mosto el aditivo para la cal-
dera de cocción; y añadir después el aditivo isomeriza-
do para dar amargor.

10 2.- Método según la reivindicación 1, donde
el aditivo para la caldera de cocción comprende aceites
esenciales, lupulonas y resinas duras y blandas, pero -
está sustancialmente exento de humulonas y aceites fi-
jos.

15 3.- Método según cualquiera de las reivindica-
ciones 1 y 2, donde el aditivo al recipiente se añade -
al mosto antes de su ebullición, y el aditivo para dar
amargor se añade después de la fermentación.

20 4.- Método según cualquiera de las reivindica-
ciones 1 a 3, donde los aditivos se obtienen preparando
un extracto de lúpulo en disolvente orgánico; poniendo
en contacto con un álcali acuoso una solución del extrac-
to en disolvente, en un disolvente inmiscible con agua -
que disuelva a las sales humulato menos fácilmente que
25 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 humulatos, pero no para transfe-
rir las lupulonas a la fase acuosa en forma de lupulatos;
separar la fase acuosa, y recuperar de ella dicho aditi-
vo para dar amargor; recuperar de la fase inmiscible con
30



agua dicho aditivo para la caldera de cocción; y separar del aditivo para la caldera de cocción cualquier aceite fijo.

5

5.- Método según cualquiera de la reivindicación 4, donde el aditivo para la caldera de cocción se separa de los aceites fijos volviendo a disolver en suficiente metanol acuoso al 80 a 95% para disolver una parte de dicho aditivo para la caldera de cocción, separando la solución metanólica del material no disuelto, y recuperando el material disuelto.

10

6.- Método para dar amargor a la cerveza.

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

15

La presente Memoria consta de veintidos hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 9 AGO. 1966

P.A.

Alberto de Elzabera
Por Aceder