

P.- 36.820

B.80/Spain

347 096

06 ENE 1969

**Memoria descriptiva**



1969

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

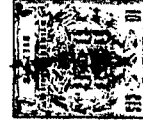
a nombre de BUSH BOAKE ALLEN LIMITED

entidad / ~~de nacionalidad~~ británica

con domicilio en 20/42 Wharf Road, Londres, Inglaterra.

por: "UN METODO DE FABRICAR CERVEZA".

(Clase Internacional C12c)



La presente invención está relacionada con la fabricación de extractos de lúpulo y con dar sabor a la cerveza con los mismos.

Los lúpulos contienen resinas, aceites, ceras, material soluble en agua, tal como taninos, proteínas y pectinas, y una matriz de material celulósico. Las resinas consisten en las "resinas blandas" que incluyen las humulonas y lupulonas, y las "resinas duras". Los aceites consisten en el aceite esencial volátil y el aceite fijo relativamente involátil.

El término "humulona" es usado aquí genéricamente para incluir a los ácidos tales como los presentes en los lúpulos, por ejemplo humulona, cohumulona, adhumulona y posthumulonas. Las sales solubles en agua de las humulonas antes mencionadas se denominan aquí "humulatos". Las "Isohumulonas" incluyen los compuestos que pueden ser preparados por la ebullición de una sal de humulato acuoso tal como isohumulona, isocohumulona, isoadhumulona e isoposthumulonas. El término "lupulonas" tal como aquí se usa incluye los ácidos  $\beta$  débilmente ácidos de los lúpulos. El "aceite fijo" se refiere al aceite relativamente involátil contenido en las semillas de lúpulo que no es extraído por el agua hirviendo en las operaciones de fabricación de cerveza convencionales. El "Aceite esencial" se refiere a los aceites relativamente volátiles que contribuyen al aroma de los lúpulos.

En el proceso de fabricación de cerveza tradicional, los lúpulos son hervidos con mosto antes de la fase de fermentación. En el transcurso de esta ebullición, parte de las resinas blandas (que comprenden humulonas



débilmente ácidas) es isomerizada en una forma soluble en agua y se disuelve en el mosto. Se ha comprobado hace tiempo que es este material isomerizado soluble en agua que comprende isohumulonas, el principal responsable del sabor amargo de la cerveza. El proceso tradicional tiene muchas desventajas, por ejemplo, es necesario almacenar un gran volumen de lúpulos que están sometidos a un lento deterioro; es difícil obtener un grado de amargor consistente; y en particular, la ebullición del mosto isomeriza solo una pequeña proporción de las humulonas presentes en los lúpulos de forma que se desperdicia mucho de su amargor potencial.

Se han efectuado cierto número de intentos para extraer de los lúpulos los ingredientes esenciales para dar sabor utilizando disolventes orgánicos. Una desventaja de tales extractos es que además de las humulonas y otros ingredientes deseables del lúpulo, el disolvente orgánico tiende a extraer ingredientes indeseables del lúpulo, que pueden dar origen a sabores desagradables. Además las humulonas extraídas al añadirlas al mosto en ebullición sólo son isomerizadas parcialmente.

Con el fin de preparar isohumulonas eficientemente, se ha propuesto poner en contacto las humulonas con álcali caliente. La principal desventaja de esta técnica es que cuando los lúpulos o extractos de lúpulos son puestos en contacto con álcali caliente, ciertos otros ingredientes, aparte de las humulonas, experimentan una degradación, dando origen a sabores desagradables.

Se han propuesto varios métodos para separar las humulonas de los otros extractos de lúpulo con el fin de



preparar isohumulonas puras, pero estos métodos han sido generalmente demasiado costosos para la aplicación comercial. Además, las isohumulonas puras no imparten el completo sabor de la cerveza tradicional, y su uso exclusivo puede tener por resultado el desperdicio de otros ingredientes de sabor presentes en los lúpulos.

En las solicitudes Nos. 15363/63, 36382/63 y 16437/66 se han descrito métodos por los cuales los ingredientes de sabor indeseables tales como los aceites fijos, pueden ser eliminados del extracto de lúpulo fraccionando el extracto en metanol acuoso; y métodos por los cuales las humulonas pueden ser isomerizadas con álcali caliente, sin generar los usuales sabores anormales, disolviendo el extracto en un disolvente no miscible en agua, separando con álcali acuoso, isomerizando y recuperando isohumulonas de la fase acuosa. Sin embargo se ha visto que se producen otras pérdidas de isohumulonas cuando son añadidos a la cerveza e extractos isomerizados preparados de esta manera. Esto es debido al arrastre de isohumulonas en el material resinoso insoluble en el agua tal como las lupulonas, que son extraídas por el álcali, y las cuales precipitan en la cerveza.

Para resolver estos problemas, la solicitud número 48866/65 describe un método de preparar un extracto de lúpulo que contiene isohumulonas el cual comprende poner en contacto una solución de un extracto disolvente de lúpulos en un disolvente no miscible en agua, el cual disuelve los humulatos menos fácilmente que lo hace el agua con un álcali acuoso, para formar una mezcla que tiene un pH final suficiente para transferir las humulonas a la fase



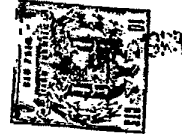
5 acuosa como humulatos, pero no suficiente para transferir las lupulonas a la fase acuosa como lupulatos, separando la fase acuosa y convirtiendo las humulonas contenidas en la misma en isohumulonas, por ejemplo, por medio de álcali acuoso caliente.

10 La solicitud Nº 48866/65 también describe un método de dar sabor amargo a la cerveza, que comprende: Preparar un aditamento para dar amargor que comprende humulonas sustancialmente libres de aceites fijos, aceites esenciales y lupulonas, y un "aditamento de cobre" que comprende lupulonas y aceites esenciales sustancialmente libres de aceites fijos; convertir las humulonas del aditamento para dar amargor en isohumulonas; añadir el aditamento de cobre al mosto y a continuación añadir el aditamento para dar amargor isomerizado.

15 Hasta ahora, ha sido costumbre emplear álcalis sódicos para separar y/o isomerizar humulonas, aunque se ha sugerido que también podrían ser empleados otros álcalis. En la práctica se ha encontrado que se obtiene una separación de humulonas marcadamente superior usando los álcalis sódicos. Sorprendentemente, se ha descubierto ahora que las sales de potasio de las isohumulonas son superiores a las sales sódicas como agentes para dar amargor a la cerveza y bebidas similares.

25 La invención puede ser resumida diciendo que reside en la adición de isohumulatos de potasio como agente para dar amargor a la cerveza; los isohumulatos son preparados preferiblemente por una operación que comprende las etapas siguientes: -

30 1º.- La separación de humulonas de un material



de lúpulo que contiene humulona en una solución acuosa diluida como humulato de metal alcalino:- Deseablemente, las humulonas son separadas de sustancialmente todos los aceites, tanto fijos como esenciales, y de cualquier cera de lúpulo. Preferiblemente, las humulonas son también separadas de por lo menos las resinas blandas más insolubles en agua, incluyendo por lo menos la mayoría de las lupulonas. La separación es llevada a cabo convenientemente obteniendo una solución de un extracto disolvente de lúpulos en un disolvente relativamente no polar no miscible en agua y poniéndolo en contacto con una solución alcalina acuosa que contiene iones de metal alcalino. Las soluciones alcalinas preferidas son de sales que tienen una acción tampoadora, y más particularmente carbonatos. Algunas veces puede ser deseable incluir una pequeña proporción de disolvente orgánico miscible en agua, por ejemplo metanol, con el álcali, pero esto no es esencial. El mejor ion de metal alcalino en esta etapa es el sodio; pero también puede emplearse el potasio. Si se emplea el potasio, es preferible lavar el extracto acuoso con un disolvente relativamente no polar no miscible en agua, por ejemplo, petróleo o preferiblemente, benceno.

2º.- La concentración de la solución diluida de sales de humulatos:- Esto es efectuado preferiblemente transfiriendo las humulonas de la solución diluida a un menor volumen de un disolvente diferente, preferiblemente sin ebullición o evaporación sustancial de la solución diluida, y muy deseablemente mientras se mantienen las soluciones a la temperatura ambiente. Por ejemplo, las humulonas pueden ser precipitadas como una sal insoluble en agua



de un cation polivalente, disueltas otra vez en un segundo disolvente, y convertidas otra vez en un humulato de metal alcalino por el tratamiento con una sal de metal alcalino de un anion que precipita el cation polivalente.

5 Alternativamente, la solución diluida de humulato puede ser puesta en contacto con un disolvente polar no miscible en agua que disuelve los humulatos más fácilmente que el agua, a la cual pasa el humulato. Preferiblemente, si los humulatos no están ya presentes como una sal de potasio, son convertidos en una sal de potasio en esta etapa, por ejemplo, por resinas de intercambio iónico, neutralizando una solución en un disolvente no miscible en agua con ácido diluido, lavándola para suprimir las sales producidas por la neutralización y extrayendo la solución no miscible en agua con una solución alcalina acuosa que contiene iones de potasio, o poniéndola en contacto con una solución orgánica del humulato de un cation de metal polivalente con, por ejemplo, carbonato de potasio.

10

15

3º.- Isomerización: - Esta puede ser efectuada por diferentes medios, pero preferiblemente por la ebullición de una solución acuosa de humulato de potasio o de sodio, preferiblemente humulato de potasio. La solución acuosa alcalina isomerizada puede ser lavada entonces con petróleo si se desea. Si la isohumulona no está presente como una sal de potasio en esta fase, debe ser convertida en una, usando, por ejemplo, uno de los métodos descritos anteriormente en (2).

20

25

4º.- Preparación de un aditamento para dar amargor: - El isohumulato de potasio puede ser usado como la solución acuosa, pero preferiblemente es evaporado para

30



42

5 formar un extracto alcalino blando que contiene del 10 al 25% de agua. Es posible secarlo para obtener un polvo, pero es mucho menos preferible. Si se desea, el isohumulato puede ser mezclado con sales emulsificadoras, diluentes y/o sales solubles en agua de otras resinas de lúpulo, por ejemplo, hulupatos de metal alcalino, y opcionalmente, aceites esenciales de lúpulo.

10 5<sup>a</sup>.- Adición del aditamento para dar amargor a la cerveza: - Esto puede hacerse antes o después de la fermentación. Preferiblemente sin embargo el aditamento es añadido como una solución acuosa a la cerveza fermentada. Convenientemente puede haberse dado ya sabor a la cerveza por la ebullición con lúpulos o por la adición de un aditamento de cobre que comprenda, por ejemplo, resinas de lúpulo, tal como lupulonas o huluponas y aceites esenciales de lúpulo.

15 De acuerdo con un aspecto, la invención proporciona un método de dar sabor a la cerveza que comprende añadir una sal de isohumulato de potasio a mosto o cerveza fermentada.

20 La presente invención, de acuerdo con otro aspecto, proporciona un método de preparar un aditamento para dar amargor mejorado para la cerveza, el cual comprende poner en contacto una solución de un material de lúpulo que contiene humulona en un disolvente sustancialmente no miscible en agua, que disuelve los humulatos de metal alcalino menos fácilmente que el agua, con un álcali acuoso que contiene iones de sodio a un pH suficiente para transferir las humulonas a la fase acuosa como humulatos de sodio, separar la fase acuosa de la fase no miscible



22

en agua y a continuación convertir los humulatos de sodio en humulatos de potasio.

5 De acuerdo con otro aspecto, la invención proporciona un método de preparar un aditamento para dar amargor a la cerveza, que comprende poner en contacto una solución de un extracto de lúpulo en un disolvente no miscible en agua que disuelve los humulatos menos fácilmente que el agua con carbonato potásico acuoso, lavar la solución acuosa con un disolvente no miscible con agua que disuelve los humulatos menos fácilmente que el agua, e isomerizar los humulatos de potasio.

10 De acuerdo con otro aspecto, nuestra invención proporciona un método de dar sabor a la cerveza que comprende preparar un aditamento para dar amargor que comprende isohumulatos de potasio, y un aditamento de cobre que comprende lupulonas o derivados de las mismas, añadir el aditamento de cobre al mosto, y en una fase siguiente de la operación de fabricación de la cerveza, añadir el aditamento para dar amargor.

20 El material de lúpulo que contiene humulona, que es disuelto en el disolvente no miscible en agua con objeto de preparar el aditamento para dar amargor de acuerdo con la invención, es preferentemente un extracto de lúpulos que contiene humulonas, lupulonas y otras resinas, y aceites. Tal material puede ser preparado convenientemente extrayendo lúpulos con un disolvente orgánico, por ejemplo hidrocarburos, alcoholes, cetonas, tal como acetona, y disolventes de hidrocarburos clorados. Se ha descubierto que el benceno o preferiblemente parafinas tal como el hexano, son particularmente adecuados.



El material de lúpulo que contiene humulona puede comprender alternativamente un extracto de lúpulo isomerizado, o un extracto parcialmente purificado, por ejemplo, un extracto del que han sido separados los aceites  
5 fijos y/o las ceras.

Con objeto de llevar a cabo el contacto con el álcali de sodio acuoso puede emplearse una solución de extracto de lúpulo crudo en el disolvente de extracción, siempre que éste no sea miscible en agua y disuelva las sales  
10 del humulato de metal alcalino menos fácilmente que lo hace el agua. Se ha visto que los mejores disolventes no miscibles en agua para usarse en la fase de contacto son los hidrocarburos no polares, por ejemplo, el éter de petróleo es esencialmente adecuado. Si se desea, el disolvente  
15 de extracción original puede ser evaporado, y el extracto crudo disuelto en el disolvente no miscible en agua de la fase de contacto. Alternativamente, cuando se emplea para la extracción un disolvente adecuado tal como el benceno o el hexano, la solución inicial del extracto puede ser  
20 concentrada por evaporación de parte del disolvente de extracción, y la solución concentrada puesta en contacto con el álcali de sodio o de potasio acuoso, usando por ejemplo un extractor a contracorriente.

El álcali acuoso para el uso en la fase de contacto es preferiblemente carbonato de sodio o de potasio  
25 acuoso (los carbonatos son particularmente preferidos, ya que el bicarbonato se forma durante la transformación de las humulonas y actúa como un agente tamponador). El álcali debe ser usado en cantidad suficiente para proporcionar  
30 un pH final que extraiga las humulonas como humulatos, pe-



ro preferiblemente no suficiente para extraer las lupulonas como lupulatos. El pH preferible de la fase acuosa inmediatamente antes de la separación de la fase orgánica depende del disolvente no miscible en agua elegido. En el caso de éter de petróleo, el pH puede estar en el margen de 9 a 9,5, para proporcionar suficiente extracción de las humulonas pero no de cualquier cantidad sustancial de lupulonas. Cuando se usa benceno, el pH puede ser de hasta 9,8. El álcali debe ser suficientemente diluido para evitar la saturación de las humulonas por cualquier bicarbonato formado durante la extracción. Por ejemplo es adecuada una solución de menos del 5% en peso/volumen de carbonato y preferiblemente menos del 3% en peso/volumen de carbonato; se ha visto que del 2,5% al 2% en peso/volumen de carbonato da resultados especialmente buenos. Si se desea, la separación puede ser llevada a cabo en dos o más etapas. Por ejemplo, en la primera etapa, el pH de la mezcla final puede ser de 9 a 9,2. La fase acuosa será separada y la fase orgánica puesta en contacto con porciones de álcali con pH sucesivamente alto. Cada porción de álcali es puesta en contacto con sucesivas porciones de solución hasta que el pH alcanza el nivel final deseado, y entonces se quita. Alternativamente, toda la operación de contacto puede ser realizada en un extractor a contracorriente continuo único.

Una dificultad con que se ha tropezado al separar las humulonas por la técnica antes citada, cuando los humulatos de sodio o potasio deben ser recuperados de un sistema acuoso diluido, es el coste considerable de evaporar el gran volumen de disolvente para recuperar el extrac-



to. Además las humulonas pueden deteriorarse por un calentamiento prolongado. Se ha descubierto que las humulonas pueden ser recuperadas de la solución acuosa añadiendo a ésta la sal soluble en agua de un metal que forma una sal de humulato insoluble en agua.

5

La sal usada para precipitar las humulonas puede ser cualquier sal soluble en agua de un cation cuyas sales de 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 anion no es importante. Por ejemplo, cualquier cloruro, bromuro, ioduro, sulfato, nitrato, acetato solubles en agua o sal similar de un metal tal como calcio o magnesio puede ser empleado.

10

Otros metales como el cinc, cobre, estroncio o níquel pueden utilizarse, pero son normalmente menos preferidos debido a su toxicidad, lo cual exige severas precauciones. Si una sal determinada es adecuada, puede determinarse fácilmente por medio de tanteos.

15

La sal de humulato precipitada puede ser filtrada, disuelta en un disolvente orgánico adecuado, por ejemplo metanol, y convertida en humulato de potasio añadiendo carbonato de potasio. Después de lo cual precipita un carbonato de metal insoluble. El precipitado anterior, que comprende sales de humulato insolubles, es normalmente puesto en contacto mientras está todavía húmedo con metal (por ejemplo del 97 al 100% de metanol) suficiente para dar al menos el 90% del volumen de agua de metanol en la solución. El carbonato de potasio se añade en la forma de una solución acuosa concentrada. El resultado es que después de

25

30



22

la extracción del carbonato precipitado (por ejemplo por evaporación), queda una solución acuosa concentrada de los humulatos de potasio. Cuando el humulato no ha sido ya isomerizado, esta solución, después de cualquier ajuste necesario del pH y de concentración, puede ser hervido para isomerizar las humulonas. Es también posible isomerizar las humulonas antes de la precipitación de la sal insoluble, en cuyo caso se precipita una sal de isohumulato.

Como una alternativa del método descrito anteriormente de convertir un humulato o isohumulato de metal insoluble en un humulato o isohumulato de metal alcalino, es también posible emplear un material de intercambio de cationes adecuado (por ejemplo, un material de intercambio de cationes del tipo vendido comercialmente como Zeo Karb 225), con objeto de extraer los iones de metal indeseables de la solución metánica. La solución resultante puede ser entonces neutralizada a un pH de 9 a 10,2 por ejemplo con KOH. El metanol es recuperado y se hierve el extracto neutralizado.

Se ha descubierto que aunque puede usarse carbonato de sodio o potasio en la etapa de separación, la etapa de isomerización se realiza más efectivamente sobre el humulato de potasio. Por lo tanto se prefiere poner en contacto una solución no miscible en agua de material de lúpulo no isomerizado con carbonato de sodio o potasio acuoso, separar la fase acuosa, recuperar la sal de humulato de la fase acuosa, convertir el humulato si es necesario en un humulato de potasio y a continuación isomerizar el humulato de potasio por ebullición.

Con objeto de evitar las etapas de filtración



necesarias cuando son precipitadas sales de humulato insoluble, se ha ideado un método alternativo para separar los humulatos o isohumulatos de la solución acuosa. De acuerdo con esta alternativa se prefiere poner en contacto la  
5 solución acuosa de humulatos o isohumulatos de metal alcalino, después de la separación del disolvente no miscible en agua, con un disolvente volátil, polar, no miscible en agua, que es lo suficientemente polar para extraer humulatos de metal alcalino de la solución acuosa. Los humulatos de metal alcalino pueden ser salificados por la adición de una sal soluble en agua del metal alcalino, por ejemplo, cuando se ha usado carbonato de sodio para la separación inicial, puede emplearse  $\text{ClNa}$  Para quitar la sal de los humulatos de sodio. Los disolventes polares no miscibles en agua preferidos incluyen ésteres de ebullición  
10 relativamente baja, tales como el acetato de etilo o de isopropilo, cetonas tal como la metil isobutil cetona y alcoholes no miscibles en agua tal como n - butanol.

Si es necesario, los humulatos o isohumulatos de sodio pueden ser convertidos en sales de potasio en solución. Por ejemplo la solución en el disolvente polar puede ser agitada con un exceso de ácido mineral acuoso y lavada con agua para extraer el ácido y cualquier sal residual de metal alcalino usada en la operación de salificación. Las humulonas así preparadas pueden ser convertidas en humulatos de potasio, por ejemplo por la adición de  $\text{KOH}$  acuoso suficiente para llevar el pH a 9 aproximadamente. El humulato de potasio puede ser isomerizado, si se desea, primero extrayendo por ebullición el disolvente no miscible en agua, ajustando el pH a 10 aproximadamente, y des-  
20  
25  
30



pués hirviendo la solución acuosa restante.

5 Las humulonas, separadas de las lupulonas y aceites esenciales de acuerdo con esta memoria descriptiva, pueden ser isomerizadas por álcali acuoso. Preferiblemente, el pH está en el margen de 10,0 a 11 (por ejemplo 10,2). Son preferidas las temperaturas por encima de los 90°C, por ejemplo, el punto de ebullición.

10 El extracto que contiene isohumulato de potasio se añade preferentemente a la cerveza como un aditamento para dar amargor después de la fermentación.

15 El aditamento para dar amargor contiene típicamente una proporción de resinas blandas además del isohumulato de potasio, pero está de preferencia esencialmente libre de resinas no solubles o escasamente solubles en agua tales como ácidos - $\beta$  que tienden a disminuir la solubilidad del aditamento y a inhibiendo así la completa utilización de las isohumulonas. Es deseable que el aditamento para dar amargor sea separado lo más posible de las resinas duras y materias colorantes.

20 Se ha descubierto que cuando las humulonas han sido separadas de una solución no miscible en agua por contacto con álcali acuoso y son subsiguientemente isomerizadas por calentamiento en álcali, durante la isomerización surgen algunas veces sabores característicos, debido a trazas de material no identificado. Estos sabores pueden ser inaceptables para algunos paladares y se ha descubierto que pueden ser reducidos poniendo en contacto el extracto isomerizado acuoso con un disolvente relativamente no polar no miscible en agua, tal como el benceno, o  
25  
30 preferiblemente, el éter de petróleo.



Preferiblemente, la solución de isohumulatos de potasio es evaporada para dejar un extracto blando, que contiene, por ejemplo, del 10 al 25% de agua. Este extracto puede convenientemente ser disuelto en agua antes de la adición al mosto o cerveza.

Cuando es empleado un aditamento de cobre, comprende preferiblemente lupulonas y/o huluponas. Preferiblemente el aditamento de cobre también comprende al menos parte de la porción menos volátil al vapor de los aceites esenciales. El aditamento de cobre contiene normalmente otras resinas blandas juntamente con algunas resinas duras, pero preferentemente está libre de aceites fijos, ceras de lúpulo y materiales insolubles en metanol.

Los ingredientes de lúpulo que permanecen en el disolvente no miscible en agua usado en la etapa o etapas de contacto inicial, pueden ser recuperados del disolvente no miscible en agua después de la separación de la fase acuosa y librados de cualquier aceite fijo y resinas de lúpulo disolviéndolos de nuevo en metanol acuoso según se describe en la solicitud número 15363/63. Los materiales purificados pueden comprender lupulonas y aceites esenciales, juntamente con resinas blandas y duras, y pueden ser añadidos al mosto. El mosto debe ser entonces hervido, extrayendo con esto las fracciones más volátiles de los aceites esenciales, dejando solo las trazas de las fracciones menos volátiles presentes normalmente en la cerveza. Alternativamente la mezcla que comprende lupulonas y aceites esenciales puede ser refinada, por ejemplo por destilación a vapor, antes de la adición al mosto o cerveza. El aditamento que contiene lupulona debe ser añadido en cualquier



caso antes del aditamento que contiene isohumulona.

Si se desea, el aditamento de cobre puede comprender o ser usado conjuntamente con otros ingredientes de lúpulo, tales como los materiales solubles en agua que están presentes normalmente en los lúpulos, por ejemplo taninos y proteínas solubles. Los aditamentos de acuerdo con la invención pueden ser usados juntamente con lúpulos ordinarios.

Cualquier aceite fijo puede, si se desea, ser extraído del extracto inicial antes de la etapa de disolverlo en el disolvente no miscible en agua usado en el contacto inicial con álcali acuoso. Por ejemplo, el extracto inicial puede ser disuelto en metanol acuoso del 80 al 95% según se describe en la solicitud número 15363/63 antes mencionada. Si se desea, las lupulonas de los lúpulos pueden ser convertidas en lupulonas por un tratamiento químico apropiado, por ejemplo, por oxidación alcalina.

Ahora se describirá la invención más detalladamente en los ejemplos siguientes:

Ejemplo 1

Extracto de lúpulo (66,2 kgs.) obtenido extrayendo lúpulos secos con benceno y que contenía el 26,9% de humulonas, fue disuelto en éter de petróleo (Punto de Ebullición 75 - 95; 336,4 litros) y reservada la materia no soluble. La solución resultante fué agitada vigorosamente con una solución de carbonato de sodio acuoso al 2% (818,3 litros en total), añadida en cantidades de 45,5 litros después de una cantidad inicial de 681,9 litros, hasta que el pH de la fase acuosa alcanza un valor de 9,1, la capa acuosa fué colada y lavada con éter de petróleo



22

limpio (Punto de Ebullición 75 - 95; 227,3 litros). La solución acuosa lavada fué reservada y la capa de petróleo relativamente limpia fué usada juntamente con una cantidad adicional (90,9 litros) de petróleo limpio para disolver una cantidad adicional (63,9 Kgs.) de extracto de lúpulo. La solución de petróleo inicial, de la cual fué extraída la mayor parte de las humulonas, fué extraída otra vez con solución de carbonato acuosa al 2% en peso/volumen (681,9 litros) hasta un pH resultante de 10,2. Esta solución fué usada como primera solución de extracción para la segunda cantidad de extracto de lúpulo ya disuelto en éter de petróleo, siendo el volumen (691 litros) suficiente para obtener un valor del pH de 9,1 después de la agitación. La solución acuosa fué colada y lavada con éter de petróleo limpio (Punto de Ebullición 75 - 95° C; 227,3 litros) y después reservada para tratamiento posterior.

Las dos soluciones acuosas reservadas de pH 9,1 fueron tratadas con una solución acuosa al 25% de cloruro cálcico (81,8 litros) y el precipitado resultante de sales de calcio fué recogido en un filtro de vacío. Sin secarlo, el precipitado fué disuelto en metanol absoluto (818,3 litros) y la solución resultante tratada con carbonato potásico acuosa al 50% en peso/volumen (52,3 litros) para dar un valor del pH de 12,0. El carbonato cálcico precipitado fué extraído por filtrado y el pH del filtrado reducido a un valor de 9,0 por la adición de una solución de ácido cítrico acuosa al 25% en peso/volumen (3,4 litros). El metanol fué recuperado después por destilación en vacío. Al residuo le fué añadida suficiente agua destilada para dar un volumen total de 250 litros y suficiente carbonato po-



tásico acuoso al 50% en peso/volumen (5,7 litros) para dar un valor del pH de 10,1. La solución fué hervida después a la presión atmosférica durante 50 minutos para obtener la insomerización.

5 La solución fué enfriada, y después extraída con tres porciones de 45,4 litros cada una de éter de petróleo, punto de ebullición 75 - 95º C. La solución acuosa fué después evaporada a presión reducida.

10 La solución de éter de petróleo residual de la primera etapa de contacto fué destilada para recuperar el disolvente, y el residuo, juntamente con el residuo insoluble en petróleo reservado, fué purificado por tratamiento con metanol al 90% en peso/volumen, para eliminar el aceite de semilla de lúpulo y otro material indeseable.

15 Al recuperar el metanol, se obtuvo un aditivo de cobre (40,8 Kgs) rico en lúpulonas y aceite esencial de lúpulos.

20 Se encontro que se obtuvieron sales de ischurulato con un rendimiento significativamente mayor que en un proceso comparable usando carbonato sódico en lugar de carbonato potásico, y que el producto tenía una estabilidad satisfactoria y era superior al isohumulato de sodio como agente para dar amargor.

Ejemplo 2

25 1000 ml. de una solución que contenía el 50% de isochumulatos de sodio en agua destilada, fué extraída con 3x200 ml. porciones de n-butanol y se eliminó la solución acuosa libre de isochumulatos. Las extracciones de n-butanol fueron combinadas y lavadas detenidamente con suficiente solución de ClHN (150-200 ml.) para dar un pH de 1,0  
30 en la capa ácida.



Después de eliminar el licor ácido, la fase de n-butanol fué reequilibrada con una solución de KOH al 50% en peso/volumen (aproximadamente 300 a 350 ml.) hasta que se alcanzó un pH de 10,5 en la fase alcalina.

5 La solución alcalina fué separada y extraída de nuevo con otros 100 ml. de n-butanol nuevo para recuperar los isohumulatos de potasio contenidos en la capa de n-butanol.

10 Las soluciones de n-butanol fueron mezcladas entre sí, y el disolvente recuperado por destilación en vacío; fué añadida agua suficiente al final del proceso de recuperación para formar azeotropo con las trazas restantes de n-butanol y dar un extracto final de lúpulo isomerizado que contenía aproximadamente el 20% de agua y el  
15 50% de isohumulatos de potasio. El producto era superior al isohumulato de sodio como agente para dar amargor a la cerveza.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, con fecha 15 de Noviembre de 1966  
20 bajo el número 48.866/65 (completa) y 8 de Agosto de 1967 bajo el número 36.469/67, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### N O T A

25 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España por Veinte años, son los



siguientes:

5           1<sup>a</sup>.- Un método de fabricar cerveza, que compren-  
de formar una solución acuosa concentrada de un aditamen-  
to para dar amargor que comprende isohumulatos de potasio,  
y añadir la solución de aditamento al mosto o cerveza.

10           2<sup>a</sup>.- Un método según la reivindicación 1, que  
comprende añadir a la cerveza fermentada un aditamento  
para dar amargor que comprende isohumulatos de potasio,  
sustancialmente libres de al menos la mayoría de las lu-  
pulonas y otras resinas más insolubles en agua, contenidas  
en la planta de lúpulo.

15           3<sup>a</sup>.- Un método de acuerdo con cualquiera de las  
reivindicaciones 1 ó 2, en el que el aditamento para dar  
amargor es un extracto blando que contiene del 10 al 25%  
de agua.

20           4<sup>a</sup>.- Un método según la reivindicación 1 en el  
que el aditamento de lúpulo se prepara extrayendo lúpulos  
con un disolvente orgánico, poniendo en contacto una solu-  
ción del extracto en un disolvente orgánico no miscible  
con agua, el cual disuelve los humulatos menos fácilmente  
que el agua con suficiente álcali de sodio o potasio acuo-  
so para transferir al menos la mayor parte de los humula-  
tos a la fase acuosa como una solución diluída de humula-  
tos de metal alcalino, pero insuficiente para transferir  
25           la mayor parte de las lupulonas a la fase acuosa, transfi-  
riendo los humulatos a una solución más concentrada e hir-  
viendo la solución concentrada para isomerizar los humula-  
tos, convirtiéndose los humulatos en sal de potasio antes  
o después de la isomerización.

30           5<sup>a</sup>.- Un método de acuerdo con la reivindicación



4, en el que el álcali acuoso es un carbonato.

5 6º.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 ó 5, en el que el álcali acuoso es un álcali de sodio, y el humulato de sodio es convertido en una sal de potasio antes de la isomerización.

7º.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 ó 5, en el que el álcali acuoso es un álcali de sodio y el humulato de sodio es isomerizado y a continuación convertido en una sal de potasio.

10 8º.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 ó 5, en el que el álcali acuoso es un álcali de potasio y la solución acuosa diluida de humulato de potasio es lavada con un disolvente orgánico no miscible con agua que disuelve los humulatos menos fácilmente que el agua.

15 9º.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8, en el que el humulato de metal alcalino es recuperado de la fase acuosa diluida sin sustancial ebullición de la misma y transferido a una solución concentrada.

20 10º.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 9, en el que las humulonas son precipitadas de la fase acuosa como humulatos insolubles de un catión de metal polivalente, disueltas de nuevo en un disolvente para los humulatos de metal polivalente, y convertidas en humulatos de potasio por la adición de una sal de potasio soluble de un anion capaz de precipitar el metal polivalente.

25 30 11º.- Un método de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el catión de metal polivalente es un



ion de calcio o magnesio.

12<sup>o</sup>.— Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 u 11 en el que el anión es carbonato.

5

13<sup>o</sup>.— Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12 en el que el disolvente para el humulato de metal polivalente es metanol.

10

14<sup>o</sup>.— Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 9, en el que la solución diluída de humulatos de metal alcalino es puesta en contacto con un disolvente polar no miscible con agua que disuelve los humulatos de metal alcalino más fácilmente que el agua y una solución de los humulatos en el disolvente polar no miscible con agua es separado de la fase acuosa.

15

15<sup>o</sup>.— Un método de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el disolvente polar no miscible con agua es un éster, cetona o alcohol no miscibles en agua.

20

16<sup>o</sup>.— Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 15 en el que la solución de humulatos isomerizados es lavada con un disolvente no polar no miscible con agua, que disuelve los isohumulatos menos fácilmente que el agua.

25

17<sup>o</sup>.— Un método de acuerdo con la reivindicación 16, en el que el disolvente no polar es benceno o éter de petróleo.

18<sup>o</sup>.— Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 17, en el que el producto es evaporado para formar un extracto blando que comprende isohumulatos de potasio y del 10 al 25% en peso de agua.

19<sup>o</sup>.— Un método de fabricar cerveza.



16 ENERO 1969

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

Esta memoria consta de veinticuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16 de Enero de 1969 .

P.A.

PSO/.