

387907

21 MAR



P.-46.952

B 172 71

Case P.C. 5230

LH (SDG)

Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C.12</u>
SUBCLASE <u>C</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de PFIZER INC.

entidad / ~~nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 235 East 42nd Street, Nueva York, N.Y.,
Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN EXTRACTO DE LUPULO
POR EXTRACCION DE LAS HUMULONAS DE DICHO LUPULO CON
HEXANO", (Clase Internacional C12c)

387907

11



La cerveza, el ale y bebidas de malta similares son producidas a partir de agua, malta de cebada, aditivos y lúpulo. La malta y los aditivos proporcionan los carbohidratos y otros materiales esenciales para el crecimiento que forman el mosto. Este mosto, puesto en ebullición con lúpulo, forma a su vez la sustancia básica para la fermentación en los depósitos de fermentación. El lúpulo proporciona el sabor amargo característico y el aroma agradable a la cerveza.

10 Los extractos de lúpulo comercialmente disponibles son preparados extrayendo y refinando las resinas y aceites obtenidos a partir de lúpulo natural. Estos extractos son preparados con humulonas previamente isomerizadas o con humulonas no isomerizadas. La preparación de
15 extractos de lúpulo no isomerizados está descrita en la patente USA 2.952.546 de Aladar Fonyo y en la patente USA 3.092.497 de Alfred Hoelle y otros. Estas composiciones deben ser añadidas al mosto durante la puesta en ebullición en la caldera de modo que las humulonas puedan ser isomerizadas a isohumulonas.
20

Un procedimiento para preparar un concentrado de lúpulo previamente isomerizado está descrito en la patente USA 3.155.522, transferida a R.P. Hildebrand y otros. Los constituyentes activos convertidos concentrados pueden ser añadidos al mosto durante la fabricación
25 de una bebida fermentada a cerveza, o a la bebida fermentada a cerveza.

Un procedimiento para preparar un extracto de lúpulo previamente isomerizado está descrito en la patente USA 3.044.879 de G.H. Koch y otros, y consiste en
30

387907



extraer los componentes amargantes del lúpulo, isomerizar
químicamente las humulonas y reducir las isohumulonas por
medio de un borohidruro metálico. El extracto resultante
que retiene el amargor y el sabor del lúpulo es añadido a
5 la etapa de mosto. La cerveza producida con este extracto
es menos susceptible de deterioro debido a la luz que lo
que son cervezas producidas con lúpulo natural o con ex-
tractos de lúpulo no reducidos.

Las isohumulonas reducidas contenidas en el
10 extracto de lúpulo preparado por el procedimiento de Koch
están presentes en la forma ácida libre relativamente insoluble, y el extracto no es apropiado para la adición al
"ruh" (el periodo residual después de que el mosto es fer-
mentado con levadura) o al filtrado primario o a la cer-
15 za terminada dado que no se dispersa ni disuelve con faci-
lidad.

Las sales potásicas de isohumulonas solubles
en agua descritas en la patente belga 706.699 pueden ser
añadidas al mosto durante el proceso de elaboración de cer-
20 veza o cualquiera de las etapas posteriores a la fermenta-
ción. Sin embargo, este extracto de lúpulo no es apropia-
do para cerveza embotellada que está expuesta a los efec-
tos deteriorantes de la luz.

El objeto principal de este invento es pro-
25 porcionar un extracto de lúpulo reducido previamente iso-
merizado completamente soluble en agua que puede ser añ-
dido al mosto durante el proceso de elaboración de cer-
veza, durante cualquiera de las etapas posteriores a la fer-
mentación o, lo que es más importante, a la cerveza justo
30 antes de la etapa de filtración final. La cerveza embote-

387907



llada preparada con isohumulonas reducidas es estable frente a los efectos perjudiciales de la luz.

El presente invento realiza un proceso con el cual un extracto de lúpulo es preparado isomerizando con álcalis y reduciendo con borohidruro un extracto de lúpulo en hexano y convirtiendo las isohumulonas reducidas en las sales potásicas. Este extracto soluble en agua retiene el amargor y el sabor del lúpulo, y posee las ventajas importantes adicionales de que puede ser añadido al mosto durante el proceso de elaboración de cerveza, a cualquiera de las etapas posteriores a la fermentación o a la cerveza antes de la etapa de filtración final.

Este invento se refiere a la preparación de isohumulonas reducidas solubles en agua obtenidas a partir de lúpulo. Más específicamente, concierne a las sales potásicas de estas isohumulonas reducidas.

El lúpulo contiene resinas duras y blandas, aceites, ceras, sustancias solubles en agua tales como taninos, proteínas y pectinas y una cierta cantidad de material celulósico. Las resinas blandas consisten en humulonas y lupulonas.

La expresión "humulonas" es utilizada aquí como término genérico que incluye los alfa-ácidos presentes en el lúpulo. Las sales solubles de estas humulonas son llamadas aquí "humulatos". Las "isohumulonas" son humulonas que son isomerizadas calentando soluciones acuosas de humulatos. La expresión "lupulonas" aquí utilizada significa los beta-ácidos débiles de lúpulo, y los "lupulatos" son las sales solubles en agua correspondientes.

Las humulonas y otras resinas que incluyen

387907



lúpulonas son extraídas del lúpulo secado y triturado con varias porciones de hexano a la temperatura de reflujo - hasta que la extracción de resinas de lúpulo está sustancialmente completa. Los extractos en disolvente reunidos son filtrados y concentrados bajo vacío para formar un -
5 concentrado en hexano que contiene aproximadamente 35-45% de sólidos disueltos,

Las humulonas pueden ser isomerizadas calentando una solución acuosa de los humulatos de sodio o de
10 potasio. La subsiguiente reducción se puede lograr haciendo reaccionar los isohumulatos de sodio o de potasio con borohidruro de sodio o de potasio. En la práctica de este invento, los procesos de isomerización y de reducción son combinados. El extracto concentrado de lúpulo en hexano es
15 añadido a una solución acuosa de borohidruro de sodio que contiene hidróxido de sodio, y es calentado durante aproximadamente 2 a 4 horas a 55-62°C (preferiblemente a 60-62°C, el margen de temperatura de reflujo del hexano contenido). Después de isomerización y reducción, se efectúa la deter-
20 minación cuantitativa de isohumulonas reducidas mediante análisis espectrofotométrico.

Después de completarse la isomerización y la reducción concomitante, la mezcla de reacción es enfriada entre 50 y 60°C (a temperaturas por debajo de 50°C, se se-
25 para de la solución una capa de resinas de lúpulo alquitranosas), y es acidificada a pH aproximadamente 1-2 con una solución acuosa de ácido sulfúrico que contiene sulfato de amonio. El sulfato de amonio, al aumentar la densidad de la solución acuosa, facilita la separación de -
30 las fases de hexano y acuosa. Las isohumulonas reducidas

387907

11



que están en la forma de ácido libre son extraídas en la fase de hexano, La fase acuosa, mantenida a 50-60°C, es extraída de nuevo con una porción de hexano de nueva aportación. Sales inorgánicas y ácido bórico derivado de la -
5 reducción de borohidruro permanecen en la fase acuosa, que es desechada. Los extractos en hexano son reunidos, lavados con agua y concentrados bajo vacío.

Las isohumulonas reducidas pueden ser extraídas de la fase de disolvente mezclando con agua y añadiendo álcali para convertir los compuestos en isohumulatos
10 reducidos solubles en agua. El álcali debe ser utilizado en cantidad suficiente para producir un pH final que extrae todas las isohumulonas reducidas en forma de isohumulatos reducidos, pero preferiblemente insuficiente para
15 extraer las lupulonas indeseables en forma de lupulatos. Se pueden utilizar carbonato de sodio o de potasio, pero éstos tienen la desventaja de que por cada mol de carbonato añadido se forma un mol de bicarbonato, La concentración añadida de bicarbonato de sodio o de potasio tiene
20 un efecto de precipitación salina sobre los isohumulatos reducidos y limita la concentración acuosa deseada final.

En la práctica de este invento, el concentrado en hexano que contiene las isohumulonas reducidas es mezclado con una porción de agua de nueva aportación, y
25 es calentado a una temperatura de 50-60°C, un margen de temperaturas suficiente para mantener en solución los componentes de lúpulo sin permitir, al mismo tiempo, excesivas pérdidas de hexano por volatilidad. El pH de la mezcla caliente de hexano-agua es ajustado cuidadosamente con álcalis a 7,5 a 9,0. Se puede utilizar hidróxido de potasio
30



o hidróxido de sodio pero se prefiere el hidróxido de potasio a causa de la mayor estabilidad de la solución de las sales potásicas de las isohumulonas reducidas. El margen de pH de 7,5 a 9,0 es crítico por el hecho de que la máxima solubilidad acuosa de los isohumulatos reducidos con potasio se logra por encima de pH 7,5, mientras que limita la extracción acuosa de lupulonas en forma de lupulatos de potasio formados a un pH mayor de 9,0.

Las fases se dejan separarse mientras están calientes, y la fase acuosa que contiene las sales potásicas de isohumulonas reducidas es retirada de la fase de hexano que contiene lupulonas, aceites de lúpulo y ceras, y es desechada. La solución acuosa es filtrada y concentrada bajo vacío para rendir un concentrado acuoso que contiene aproximadamente 30:60% de sólidos disueltos.

El siguiente ejemplo es proporcionado para ilustrar el presente invento, pero no para limitar su alcance.

EJEMPLO.-

Una porción de 212 g de lúpulo triturado y secado es extraída con 3 litros de hexano a reflujo (64°C) en un matraz. El extracto es retirado y el lúpulo es extraído dos veces más, de la misma manera, con hexano de nueva aportación. Los extractos son filtrados y concentrados bajo vacío para formar un concentrado que contiene aproximadamente 40% de sólidos disueltos y 60% de hexano. Los 72 g de concentrado contienen 14,4 g de humulonas y 7,2 g de lupulonas según análisis espectrofotométrico.

9,85 g de solución de borohidruro al 12% que

387907



contiene 40% de hidróxido de sodio (Metal Hydrides Division, Ventron Corp., Beverly, Mass,) son añadidos a 154 ml de agua y son calentados a aproximadamente 60°C. El extracto de lúpulo concentrado es añadido y la solución es
5 calentada a reflujo durante 3 horas (60-62°C) para isomerizar y reducir las humulonas. La mezcla de reacción es -
enfriada a aproximadamente 50-60°C y es acidificada a -
aproximadamente pH 1,6 con una solución acuosa que contiene 10,3 g de ácido sulfúrico y 11,1 g de sulfato amónico.
10 Las fases son separadas mientras están calientes y la capa acuosa es reextraída con 90 ml de hexano de nueva aportación a 50-60°C. Las capas en hexano son reunidas y lavadas con aproximadamente 60 ml de agua a 50-60°C. El líquido
15 de lavado acuoso es extraído de nuevo con 50 ml de hexano de nueva aportación a 50-60°C. Los extractos en hexano reunidos son concentrados bajo vacío para rendir una solución en hexano que contiene 17,2 g de isohumulonas reducidas y aproximadamente 5,0 g de lupulonas.

La solución en hexano de isohumulonas reducidas es mezclada con aproximadamente 170 ml de agua en un
20 matraz y es calentada entre aproximadamente 50 y 60°C. El pH de la mezcla caliente es ajustado a 7,5-9,0 con KOH 4,65 N. Las fases son separadas mientras están calientes y la fase en hexano es extraída de nuevo con aproximadamente
25 te 80 ml de agua a pH 7,5-9,0 a una temperatura de aproximadamente 50 a 60°C. Las capas acuosas son reunidas, filtradas a la temperatura ambiente y luego concentradas bajo vacío. La solución concentrada contiene 13,4 g de sales potásicas de isohumulonas reducidas y 0,7 g de lupulonas.
30 lonas.

387907



La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 2 de Marzo de 1.970, bajo el número 15.848, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

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:

1.- Un procedimiento para preparar un extracto de lúpulo por extracción de las humulonas desde dicho lúpulo con hexano, por isomerización y por reducción concomitantes de dichas humulonas calentando en presencia de solución de borohidruro de sodio que contiene hidróxido de sodio, por acidificación de la solución de reacción y por extracción de dichas isohumulonas reducidas con hexano, caracterizado porque se convierten dichas isohumulonas reducidas en sales potásicas solubles en agua mezclando dicho extracto en hexano con agua, calentando a una temperatura entre 50°C y 60°C, ajustando la mezcla caliente de hexano-agua a pH 7,5 a 9,0 con hidróxido de potasio acuo-

9-2-71

387907



so y separando la fase acuosa que contiene dichas sales potásicas de isohumulonas reducidas.

2.- Un procedimiento para preparar un extracto de lúpulo por extracción de las humulonas de dicho lúpulo con hexano.

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

Esta Memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

11 MAR. 1971

Madrid,

P.A.

Alberto ~~de~~ ~~los~~ ~~Reyes~~
Por Poder

9-3-71

PBG.