

403296



403296

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C
CLASE _____
SUBCLASE _____

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA PRESERVAR DETERMINADAS BEBIDAS ALCOHÓLICAS FERMENTADAS CONTRA INDESEABLE DESARROLLO MICRÓBICO", a favor de la firma estadounidense THE F. & M. SCHAEFER BREWING COMPANY, domiciliada en "430 Kent Avenue", BROOKLYN, New York, Estados Unidos de América.

Int. Cl. ² C12H

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención está basada en el descubrimiento de que hay bebidas, y en particular bebidas de malta, tales como cerveza y cerveza inglesa, que pueden ser eficazmente preservadas contra indeseable desarrollo microbico incorporando en ellas en serie benzoato-parahidroxi heptil o una sal del mismo y éster de ácido dietil-pirocarbónico (pirocarbonato dietil o DEPC).

En la presente memoria y reivindicaciones el término "be-



403296

bidas de malta" está destinado para incluir bebidas alcohólicas fermentadas producidas utilizando malta de cebada e incluye cerveza, cerveza inglesa, livor de malta, cerveza fuerte y cerveza oscura.

5. La invención concierne particularmente a la preservación de cerveza y cerveza inglesa, terminada y envasada, contra indeseable desarrollo microbico mediante la adición en serie de los materiales enumerados.

10. Es deseable para la industria cervecera eliminar la necesidad de la pasteurización y/o refrigeración de bebidas de malta envasadas. Este deseo es debido tanto a los efectos deletéreos de la pasteurización en las propiedades de la cerveza, como también para economizar en el coste de producción que así puede ser realizado.

15. Es conocido que las bebidas de malta pueden ser preservadas contra el desarrollo microbico y contra el echarse a perder mediante la adición a la bebida terminada de los ésteres heptil u octil de ácido parahidroxi-benzóico, metal álcali o sales de los de metal alcalino terrosos de los mismos. Ver la patente U.S.A. nº 3.175,912. El descubrimiento del uso de estos compuestos en preservar la cerveza ha representado un gran avance en la industria cervecera y ha provisto un medio por el cual se han evitado las desventajas inherentes a la pasteurización y/o refrigeración .

25. Es conocida la utilidad del pirocarbonato dietil (DEPC) en la preservación de materiales perecederos. Ver patente U.S.A. nº 2.910,400. También son conocidos sistemas para la inyección de DEPC en una corriente fluyente de una bebida a ser preservada. Ver patente U.S.A. nº 3.506,460. Ver también la solicitud pendiente nº 1432368 publicada en la Alemania Occidental que
- 30.



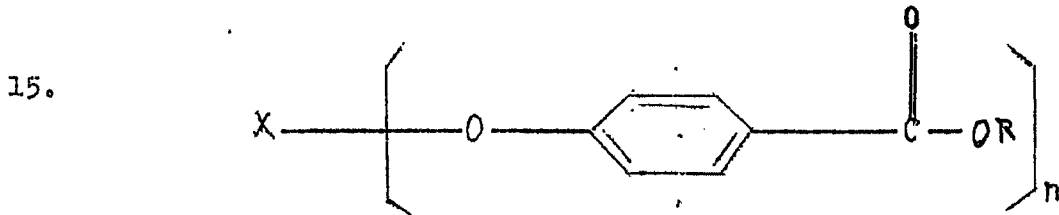
ha sido abierta para inspección en 19 de Diciembre de 1968.

La presente invención está basada en el descubrimiento de que la preservación de las bebidas de malta puede realizarse adicionando en serie a la bebida el DEPC y el benzoato-parahidroxi

5. heptil u octil, o una sal del mismo. El uso de la combinación de aditivos hace posible obtener la preservación de las bebidas de malta sin necesidad de pasteurización, y evitando además cualquier efecto indeseable de los que se producen empleando los componentes individualizados.

10. De acuerdo con la invención, la bebida de malta es preservada incorporando en ella en serie,

(A) un componente de la fórmula



en la que X representa hidrógeno, metal álcali (por ejemplo, sodio, potasio, etc.) o metal alcalino-terroso (por ejemplo, calcio),

20. n es un número entero igual a la valencia de X, y

R representa un radical heptil (por ejemplo, n-heptil

(B) un pirocarbonato dietil.

25. La preservación de las bebidas de malta empleando solo el DEPC o solo el éster del benzoato-parahidroxi, solamente es factible a causa, entre otras, de la cantidad comparativamente grande de los materiales necesarios para llevar a cabo una preservación que resulte eficaz durante un período de tiempo que pueda ser considerado como satisfactorio a los fines

30. perseguidos/por su extensión, cantidad que puede tener efectos

403296



adversos creados por dicha gran cantidad cuya tendencia a crearlos influye en la calidad del producto terminado.

- Un aspecto crítico de esta invención es que la incorporación de los componentes preservativos sea realizada en serie. Si dichos materiales, o soluciones de los mismos, son combinados y entonces se añade esa mezcla a la bebida se obtiene un producto inaceptable tanto desde el punto de vista de apariencia como de grado de preservación. Por ejemplo, cuando el parahidroxibenzoato n-heptil y el DEPC se disuelven en etanol anhidro y subsiguientemente se añade la mezcla a la cerveza resulta un producto brumoso que es inaceptable comercialmente
- 5.
- 10.

- No parece decisivo a este particular el que los componentes sean añadidos a la bebida uno primero que el otro y por lo tanto el orden de adición puede basarse en la conveniencia de la operación.
- 15.

- Los aditivos se incorporan a la bebida en cualquier momento durante la operación preparatoria, con tal de que ello no interfiera con el subsiguiente progreso y con tal de que el ulterior progreso operativo no interfiera con su eficacia preservadora. A título ilustrativo, es ventajoso añadir los materiales a la cerveza terminada. El término "terminada" para la cerveza se refiere aquí a cerveza que contiene todos los aditivos necesarios para obtener un producto comercialmente aceptable y el cual ha sido sometido a filtración lustradora.
- 20.
- 25.

- En general, el componente benzoato es añadido a la bebida en forma de solución de almacén, en la que el éster está disuelto en un disolvente que no perjudica a la bebida. Este puede ser, por ejemplo, glicol propileno, etanol, una solución acuosa
- 30.

403296



alcalina o similar. El DEPC puede ser añadido como tal o una solución con disolvente en la que el disolvente no tiene efecto adverso tanto sobre el propio material como sobre la bebida, por ejemplo, etanol absoluto.

5. En operaciones comerciales, los componentes podrán, en general, ser añadidos a una corriente fluente de la bebida. La tecnología para realizar la adición es conocida y no forma parte de esta invención. Con respecto a la introducción del benzoato ver "The Practical Application of the STAYPRO-
10. WS-7[®] Process to Beer Packaging", F. B. Strandskov, C. Hanft and J. B. Bockelmann, Wallerstein Laboratories Communications, Volume XXXI, nº 105, agosto 1968. Ilustrativo de la adición del DEPC en la bebida es un sistema en el cual el aditivo es forzado desde un contenedor a presión a través de boquillas montadas en el tubo que lleva la fuente corriente de la bebida.
15. Sistema de control automático para sistemas de inyección son conocidos por los expertos en el arte.

- La cantidad de componente éster de benzoato usada variará con el tipo de bebida empleada y con el grado de preservación deseado. La cantidad, cuando se use solo, estará por debajo
20. de la necesaria para llevar a cabo preservación eficaz. En general, la cantidad será del orden de desde al-rededor de 8 hasta alrededor de 10 partes de éster por millón de partes de bebida. La cantidad de DEPC variará similarmente con el tipo
25. de bebida y con el grado de preservación. La cantidad caerá bien por debajo de la necesaria para realizar la preservación cuando se use solo y será del orden desde sobre alrededor de 10 hasta alrededor de 30 partes por millón de bebida.

- La invención también provee las composiciones de bebidas
30. preservadas producidas por los procesos aquí descritos. Estas



composiciones poseen valores comerciales característicos y características que son distintas de las composiciones que tienen, por ejemplo, preparación mediante la formación de una mezcla de los descritos componentes preservativos y adicionando tal mezcla a la bebida.

5.

De la anterior descripción se evidencia que los componentes preservativos usados aquí se pueden emplear para preservar bebidas que contienen otros aditivos químicos para mejorar las características de las mismas, por ejemplo, mejoradores de opacidad por enfriamiento y espuma y similares. Como ilustrativo es de hacer notar que los componentes pueden ser usados con cerveza que contiene otros aditivos químicos como alginatos de glicol propileno tal como Kelcoloide-0 y Kelcoloide-L.

10.

La invención es aplicable a todas las formas de envasado de bebidas, por ejemplo, cartones, botellas, botes, barrilitos o camiones tanque y es también aplicable a bebidas concentradas o reconstituidas.

15.

En la totalidad del descubrimiento completo la relación entre partes en peso y partes en volumen es la misma que entre gramos (g.) y mililitros (ml.). Partes por millón (ppm.) están uniformemente repartidas en peso de aditamento por millón en volumen de producto terminado.

20.

Los ejemplos que siguen aquí son puramente ilustrativos de la invención y no exhaustivos de la misma.

25.

De la producción regular y en la línea de la misma, una de cada tres botellas se llena con cerveza parda en limpio de 12 onzas (oz.) con 12 oz. de cerveza terminada no pasteurizada a la cual no se le ha incorporado preservación microbiológica. Se espuma la cerveza para expeler el aire de cabeza y se pone el casquete. Cada una de estas botellas contiene 350 ml. de

30.

403296



5. cerveza/lager (cerveza con poco lúpulo) no pasteurizada. Estas botellas son utilizadas como control en los Ejemplos. Se almacenan estas botellas a la temperatura ambiente (alrededor de 15 a 30° C.). Al cabo de 3, 16 y 20 semanas, respectivamente, las botellas son examinadas para el desarrollo de sedimento

SOLUCIONES DE ALMACÉN

10. Se preparan varias soluciones de suministro como después se describe, para uso en los Ejemplos. Los números de estas soluciones de almacén concuerdan con el número del Ejemplo correspondiente.

SOLUCIÓN DE ALMACÉN Nº I

15. Se disuelven 420 miligramos (mgms) de ácido parahidroxibenzoico n-heptil en una cantidad de etanol para hacer 100 mililitros de solución (ml.). La adición de 0,5 ml. de esta solución, conteniendo 2,1 mgms. del parahidroxibenzoato n-heptil, a 350 ml. de cerveza, produce una solución que contiene 6 ppm del benzoato

SOLUCIÓN DE ALMACÉN Nº V.

20. Se disuelven 700 mgms. de DEPC en una suficiente cantidad de etanol absoluto para hacer 100 ml. de solución. La adición de 0.5 ml. de esta solución, conteniendo 3,5 mgms. del DEPC a 350 ml. de cerveza produce una solución que contiene 10 ppm del DEPC.

SOLUCIONES DE ALMACÉN II-IV y VI - IX.

25. De la misma manera que para las Soluciones de Almacén I y V, se hacen soluciones adicionales tales como 0,5 ml. de la solución añadida a 350 ml. de cerveza produciendo una solución que contiene las cantidades de materiales que se indican a continuación.



403296



<u>SOLUCIÓN DE ALMACÉN</u>	<u>ADITIVOS Y CANTIDAD (ppm)</u>
II	8 n-heptil p-hidroxibenzoato
III	10 n-heptil p-hidroxibenzoato
IV	12 n-heptil p-hidroxibenzoato
5. VI	20 DEPC
VII	50 DEPC
VIII	100 DEPC
IX	200 DEPC

EJEMPLO 1º.

10. En una de cada tres botellas de 12 oz. de cerveza morena (comunmente llamada cerveza negra) se colocan 0,5 ml. de la Solución de Almacén Nº I. Se llenan estas botellas, de la producción en línea regular, con cerveza fria no pasteurizada sin contener preservativo químico alguno. Se espuman para expeler el aire de cabeza y se tapan. Cada una de estas botellas contiene 350 ml. de la cerveza junto con la solución de Almacén. Se almacenan estas botellas a la temperatura ambiente (alrededor de 15 a 30º C.). Al cabo de 3, 16 y 20 semanas, respectivamente, las botellas son examinadas para el desarrollo del sedimento. La corrupción puede ser prontamente observada por una marcada cantidad de sedimento en la cerveza

EJEMPLO 2º.

25. Una de cada tres botellas de cerveza morena de 12 oz, contiene 0,5 ml. de Solución de Almacén Nº II. Estas botellas de la línea de producción regular se llenan con cerveza no pasteurizada que no contiene preservativos químicos. Se espuma expulsando el aire del espacio de cabeza y se cierra, Cada una de estas botellas contiene 350 ml. de la cerveza junto con la solución de almacén. Se almacenan estas botellas a la tempera-
- 30.

403296



tura ambiente (de alrededor de 15 a 30° C.). Al cabo de 3, 16 y 20 semanas, respectivamente, son examinadas las botellas para el desarrollo de sedimento.

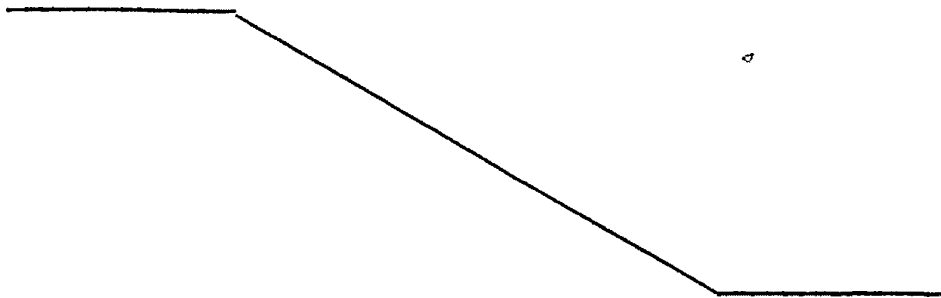
EJEMPLO 3º.

5. Una de cada tres botellas de cerveza morena de 12 oz. de cabida con 0,5 ml. de Solución de Almacén N° III, se llenan desde la línea de producción regular con cerveza fría como la de los Ejemplos 1º y 2º, también no pasteurizada y sin preservativos químicos, que se espuma para expulsar el aire del espacio de cabeza, y se cierran. Cada una de estas botellas contiene 350 ml. de la cerveza junto con la solución de almacén. Almacenadas estas botellas a la temperatura ambiente (alrededor de 15 a 30° C.) al cabo de 3, 16 y 30 semanas se examinan para el desarrollo del sedimento.

15. EJEMPLOS 4º al 18º.

20. El mismo procedimiento es seguido que en los Ejemplos precedentes usando Soluciones de Almacén IV a IX. En los Ejemplos en que se emplea una combinación de los preservativos, estos son añadidos en serie mediante la introducción de la solución de almacén conteniendo benzoato en la botella, llenando la botella con cerveza y subsiguientemente añadiendo solución conteniendo DEPC y mezclando.

La Tabla siguiente expone los resultados obtenidos en los Ejemplos.





Ejem- plo	p-hidroxi benzoato -heptil ppm	DEPC (ppm.)	(1) Sedimento después de Lectura		
			3 semanas	16 semanas	20 semanas
5.	Control	0	9 ⁺ 9 ⁺ 9 ⁺	9 ⁺ 9 ⁺ 9 ⁺	9 ⁺ 9 ⁺ 9 ⁺
	1	6	6 6 7	9 ⁺ 9 ⁺ 9 ⁺	9 ⁺ 9 ⁺ 9 ⁺
	2	8	4 4 4	9 ⁺ 9 ⁺ 9 ⁺	9 ⁺ 9 ⁺ 9 ⁺
	3	10	2 2 2	3 4 9 ⁺	9 ⁺ 9 ⁺ 9 ⁺
	4	12	1 1 2	2 3 4	3 3 4
10.	5	0	50	9 ⁺ 9 ⁺ 9 ⁺	9 ⁺ 9 ⁺ 9 ⁺
	6	0	100	9 ⁺ 9 ⁺ 9 ⁺	9 ⁺ 9 ⁺ 9 ⁺
	7	0	200	9 ⁺ 9 ⁺ 9 ⁺	9 ⁺ 9 ⁺ 9 ⁺
	8	6	10	5 6 6	9 ⁺ 9 ⁺ 9 ⁺
	9	8	10	2 3 3	5 6 9 ⁺
15.	10	10	10	1 2 2	4 3 3
	11	8	20	6 7 7	9 ⁺ 9 ⁺ 9 ⁺
	12	8	20	2 3 5	6 4 5
	13	10	20	1 2 2	3 3 5
	14	12	20	1 1 2	2 3 4
20.	15	6	50	4 5 9 ⁺	9 ⁺ 9 ⁺ 9 ⁺
	16	8	50	1 11 2	3 3 4
	17	10	50	1 2 2	2 4 3
	18	12	50	1 1 2	3 4 3

25.

(1) Una lectura de sedimento de 9 o superior indica deterioro microbico

403296



- Los datos de los Ejemplos revelan que una concentración tan elevada del DEPC como es 200 ppm no es eficaz como preservativo de la cerveza (Ejemplos 5^a a 7^a). La cerveza conteniendo ese alto nivel de DEPC se estropea tan rápidamente como la cerveza de control. El éster de benzoato cuando se usa solo preserva la cerveza de ensayo con concentración de 12 ppm. Sin embargo, se obtuvo preservación con 10 ppm del benzoato cuando tan poco de 10 ppm del DEPC fué añadido, y con 8 ppm de benzoato cuando se usaron 20 ppm del DEPC. Esto parece representar sustancial sinergismo cuando se considera que 200 ppm del DEPC es claramente inactivo.
- 5.
- 10.

- No está enteramente claro el porque la mezcla es eficaz en realizar preservación cuando el alto nivel del DEPC es ineficaz. En teoría puede ser que el DEPC tiene poco o ningún efecto en el desarrollo de bacterias en la cerveza. Sin embargo es extremadamente eficaz contra fermentos. Los ésteres de benzoato son mucho más eficaces contra bacterias que contra fermentos. Así, mientras se requieren 12 ppm del benzoato para inhibir completamente el desarrollo de los fermentos, el desarrollo bacterial puede ser inhibido con 8 ppm. El DEPC inhibe el desarrollo de los fermentos completamente a un nivel de 20 ppm y así una combinación de 8 ppm del benzoato y 20 ppm del DEPC da protección completa. Los datos indican que las 8 ppm de benzoato tienen también un considerable efecto en el desarrollo de los fermentos y pueden ejercer un efecto en las 20 ppm del DEPC. Independientemente de la exactitud de la teoría, está claro que el sinergismo está demostrado cuando se considera la completa preservación.
- 15.
- 20.
- 25.
-

403296



N O T A

Descrito el objeto de la invención se hace constar, que esta solicitud se acoge a la prioridad de la solicitud de patente estadounidense Serial nº 162,257, depositada el 13 de Julio de 1971, y que se declaran como nuevas

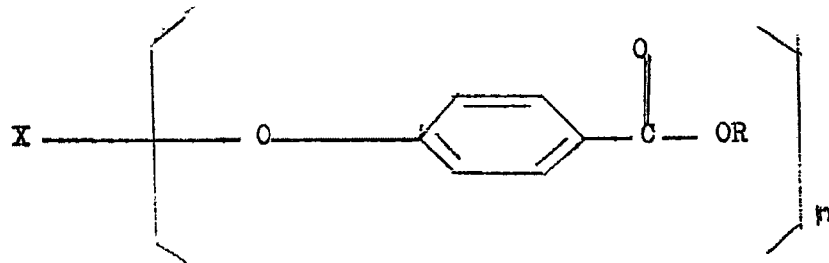
5. y de propia invención las reivindicaciones siguientes:

1.- Procedimiento para preservar determinadas bebidas alcohólicas fermentadas contra indeseable desarrollo microbico, caracterizado porque una vez terminada la fabricación de la bebida a preservar, y sin que

10. ésta sea pasteurizada, se le mezclan en sucesión los componentes siguientes:

(A) desde alrededor de 8 hasta alrededor de 10 ppm (partes por millón en peso con respecto al de la bebida en tratamiento) de un compuesto de la fórmula

15.



20.

en la que X es hidrógeno, metal álcali o metal alcalino-terroso; R es un número entero igual a la valencia de X, y R es un radical heptil.

25. (B) desde alrededor de 10 hasta alrededor de 50 ppm de éster dietil del ácido pirocarbónico.

2.- Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la bebida a tratar es cerveza.

3.- Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1,

403296



en el cual el compuesto (A) es p-hidroxibenzoato n-heptil,

- 4.- Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el componente (A) es introducido en la bebida dejando que se mezcle con ella antes de introducir el éster dietil del ácido pirocarbónico.
- 5.

- 5.- Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el compuesto (A) es introducido en la bebida como una solución alcalina en la corriente fluente de la bebida bajo presión y el éster dietil del ácido pirocarbónico es seguidamente añadido a la corriente fluente de la bebida bajo presión como una solución con adecuado disolvente.
- 10.

- 6.- Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el compuesto (A) es introducido en la bebida como una solución alcalina en la corriente fluente de la bebida bajo presión y el éster dietil del ácido pirocarbónico sustancialmente puro es seguidamente añadido a la corriente fluente de la bebida bajo presión.
- 15.

- 7.- Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones precedentes cuya ejecución en la preservación de la cerveza contra indeseable desarrollo microbico comprende: (1) mezcla con la cerveza terminada no pasteurizada de desde 8 hasta 10 ppm de p-hidroxibenzoato n-heptil, y mezclando seguidamente con la cerveza resultante desde alrededor de 10 hasta alrededor de 50 ppm de ester dietil de ácido pirocarbonato
- 20.

- 8.- Procedimiento para preservar determinadas bebidas alcohólicas fermentadas contra indeseable desarrollo microbico
- 25.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 14 hojas foliadas y mecanografiadas por una sola



403296



para.

Madrid, a 29 de Mayo de 1972

THE F. & M. SCHAEFER BREWING COMPANY.

p. a.

JAIMESERN