

28



406824

P.- 51.952

B122/131 Spain

f.e. 13-5-75

Int. Cl. ^a : <i>C12C</i>

MEMORIA DESCRIPTIVA

Para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

A nombre de BUSH BOAKE ALLEN LIMITED

entidad británica

con domicilio en Blackhorse Lane, Walthamstow, Londres,
E.17. 5QP, Inglaterra

por: "UN METODO DE ISOMERIZACION DE α -ACIDOS"

(Clase Internacional C12c)

23.10.72

- 1 -



406824

La presente invención se refiere a extractos de lúpulo isomerizados. En el método tradicional de elaboración de cerveza, el lúpulo se hierve con cerveza sin fermentar (mosto de cerveza) para extraer ciertas resinas blandas, escasamente solubles, conocidas como α -ácidos (humulonas).
5 Estos se convierten parcialmente por ebullición del mosto de cerveza en iso- α -ácidos (isohumulonas) que son más solubles y que son responsables principalmente del sabor amargo de la cerveza.

10 El lúpulo es caro de almacenar y está sometido a deterioro. Además, la ebullición del mosto de cerveza sólo isomeriza y extrae una proporción relativamente pequeña del contenido total del α -ácidos. Para mejorar la eficacia y consistencia de producción de amargor se ha propuesto extraer los α -ácidos del lúpulo con disolventes orgánicos,
15 calentar el extracto con álcali para isomerizar los α -ácidos y añadir el extracto isomerizado al mosto de cerveza o preferiblemente a cerveza fermentada.

La fabricación de extractos de lúpulo isomerizados
20 ha estado sometida a problemas. Los disolventes originales extraen muchos constituyentes del lúpulo que son indeseables en la elaboración de cerveza. Además, la isomerización alcalina es lenta, no es totalmente eficaz y puede ocasionar deterioro de los iso- α -ácidos si se prolonga. Por estas razones,
25 nes, la duración del tratamiento alcalino es crítica, y ha

406824



5 sido difícil efectuar la isomerización cuantitativa de los α -ácidos.

Otro problema ha sido la presencia en los extractos de diversas resinas insolubles o escasamente solubles, incluyendo los β -ácidos (también denominados lupulonas) que pueden interferir con la dispersión de disolución del extracto en la cerveza. Se ha encontrado necesario separar los α -ácidos de estas resinas tanto como es posible, antes de la isomerización.

10 La semejanza estrecha entre las acideces y las solubilidades de las resinas deseadas e indeseadas ha hecho ésto un problema difícil.

Hasta la fecha, los α -ácidos han sido isomerizados en solución alcalina acuosa, o, según una propuesta reciente, en solución alcalina diluída metanólica o etanólica acuosas. Esta última propuesta hace notar que la presencia de una cantidad catalítica de calcio o magnesio es ventajosa (Patente Británica 1158697).

20 Se ha descubierto ahora, bastante inesperadamente, que los α -ácidos pueden isomerizarse en solución en disolventes orgánicos incluyendo como ejemplos preferidos, disolventes inmiscibles con agua, mediante la acción de bases, por ejemplo, óxidos o hidróxidos o carbonatos de metales o bases orgánicas. Esta nueva isomerización emplea estas bases, no como catalizadores, sino como reactivos sustancial-



406824

mente estequiométricos. El nuevo método tiene lugar muy rápidamente hasta ser sustancialmente completo de modo que la isomerización puede llevarse a cabo sobre un extracto de lúpulo sin purificar, lo que hace disminuir el riesgo de degradación, por ejemplo saponificación de los ésteres grasos. Mediante la elección adecuada de reactivo y de disolvente puede hacerse disminuir en gran manera el riesgo de degradación de los iso- α -ácidos subsiguiente a las isomerizaciones.

10 La presente invención proporciona un método para la isomerización de α -ácidos que comprende poner en contacto una solución de un extracto de lúpulo que contiene α -ácidos, β -ácidos y aceites de lúpulo disueltos en un disolvente orgánico, con suficiente cantidad de una base para formar una sal de los α -ácidos, calentar la mezcla suficientemente para formar la correspondiente sal de los iso- α -ácidos, y separar los iso- α -ácidos de los β -ácidos y aceites de lúpulo.

15 La reacción puede llevarse a cabo en una extensa variedad de disolventes y también con una extensa variedad de bases.

20 Sin embargo, la velocidad de reacción varía conforme al disolvente y la base seleccionada y por razones comerciales es ventajoso utilizar una combinación que proporcione una reacción rápida, exenta de reacciones secundarias o degradaciones indeseadas. Por esta razón se prefiere



406824

re utilizar disolventes no miscibles con agua tales como tolueno, benceno, xileno o hidrocarburos de petróleo, en asociación con compuestos de metales alcalinotérreos tales como óxido o hidróxido de calcio o, preferiblemente, de
5 magnesio.

La reacción puede llevarse a cabo también con otros disolventes inmiscibles con agua que incluyen ésteres tales como acetato de etilo, cetonas tales como metil-isobutil-cetona, derivados halogenados tales como $\text{CH}_2\cdot\text{Cl}_2$,
10 CHCl_3 , $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ y $\text{CCl}_2=\text{CHCl}$, y éteres tales como el éter dietílico. La reacción tiene lugar asimismo en algunos disolventes miscibles con agua que incluyen etil-cellosolve, butanol, acetona y propilenglicol. La reacción es posible también en disolventes básicos tales como piridina. Aun
15 cuando puede tener lugar en metanol y etanol, estos disolventes últimamente citados son mucho menos preferidos ya que se ha encontrado que es más difícil controlar la reacción y evitar la degradación del producto en estos disolventes.

20 Sin embargo, se ha descubierto que un disolvente particularmente adecuado para emplear en la isomerización es una mezcla de un disolvente hidrocarbonado y un alcohol inferior. Por ejemplo, puede emplearse una mezcla de tolueno, benceno, xileno, petróleo, iso-octano, ciclohexano
25 o hexano con metanol, etanol, alcoholes desnaturalizados



406824

o isopropanol. Preferiblemente el hidrocarburo constituye al menos 30% y, lo más preferible, 60 - 40% en peso de la mezcla (por ejemplo 50%). El hidrocarburo preferido es tolueno o petróleo de punto de ebullición de 110° a 120°C y el alcohol preferido es metanol o etanol.

La base puede ser cualquier base que sea lo suficientemente fuerte para formar una sal soluble de α -ácidos. Por ejemplo, pueden utilizarse óxidos, hidróxidos o carbonatos de bario, estroncio, litio, sodio, potasio, zinc o aluminio así como bases orgánicas fuertes. La reacción puede tener lugar incluso lentamente, por simple disolución de los α -ácidos en piridina.

La velocidad de reacción viene influida en algunos casos por la presencia de agua. Por ejemplo, si bien el hidróxido de calcio reaccionará cuando se utiliza en asociación con una solución toluénica de extracto de lúpulo sin adición de agua, el hidróxido de magnesio usado en las mismas condiciones da sólo una reacción lenta a menos que se añada una pequeña cantidad de agua. En otros casos un exceso de agua puede ser indeseable.

Conforme a una segunda realización, la presente invención proporciona un método de isomerización de α -ácidos que comprende poner en contacto una solución de un extracto de lúpulo que contiene α -ácidos en un disolvente orgánico inmiscible con agua, con una cantidad de base suficiente



406824

para formar una sal de los α -ácidos y calentar suficiente-
mente la mezcla para formar la correspondiente sal de iso-
 α -ácidos.

La isomerización conforme a la segunda realización
5 de la presente invención puede llevarse a cabo sobre α -áci-
dos puros o parcialmente purificados, naturales o sintéti-
cos, pero una ventaja particular de la invención es que pue-
de aplicarse a un extracto de lúpulo con disolvente, crudo,
que contenga la totalidad o la mayoría de los constituyen-
10 tes extraídos del lúpulo por disolventes orgánicos.

Cuando la reacción se lleva a cabo en disolventes no
polares, los iso- α -ácidos precipitan en gran parte al esta-
do de sus sales, que pueden redisolverse en un disolvente
tal como el etanol o metanol, y el ión metálico puede sepa-
15 rarse mediante la adición de un ácido apropiadamente fuer-
te, por ejemplo, el ácido clorhídrico. En otros casos las
sales permanecen en solución y el ión metálico se separa
simplemente mediante adición de un ácido apropiadamente
fuerte. Los iso- α -ácidos o sus sales obtenidos de este mo-
20 do pueden separarse de la mayor parte de las otras resinas
y ácidos grasos insolubles en agua más fácilmente que los
 α -ácidos originales, en virtud de su elevada acidez y di-
ferentes características de solubilidad. Preferiblemente,
el lúpulo, verde o secado al horno, se tritura y extrae con
25 disolventes orgánicos de la manera habitual. Es posible uti-

28 OCT 1972

406824

lizar como disolvente cualquier hidrocarburo líquido, hidrocarburo halogenado, alcohol, cetona u otro disolvente conveniente para los α -ácidos, por ejemplo, petróleo, benceno, diclorometano, metanol, o acetona, recuperar el extracto del disolvente de extracción, por ejemplo, por evaporación, y redissolver el extracto recuperado en un disolvente adecuado antes de la isomerización. Puede resultar ventajoso llevar a cabo la isomerización sobre una solución del extracto crudo en el disolvente de extracción primario. El disolvente inmiscible en agua es preferiblemente un hidrocarburo, por ejemplo, éter de petróleo, benceno, tolueno o xileno. La solución de extracto puede concentrarse por evaporación hasta un contenido de 1 a 20% en peso de α -ácidos.

La base es preferiblemente un compuesto básico de calcio o magnesio, por ejemplo óxido o hidróxido. El procedimiento puede llevarse a cabo con hidróxido cálcico, en estado húmedo o anhidro, pero si se utilizan hidróxido u óxido de magnesio u óxido de calcio es deseable que haya también algo de agua presente para ayudar a la reacción. El bario, estroncio, aluminio y otros metales químicamente semejantes son eficaces en alguna extensión pero son menos preferibles por razón de la toxicidad, costo o eficacia disminuída. Es posible utilizar hidróxidos o carbonatos de metal alcalino, por ejemplo de litio, sodio o potasio. Sin embargo, éstos son en general menos preferidos que los ál-



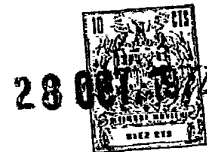
406824

calis más débiles.

La proporción de base es, de preferencia, sustancialmente estequiométrica, basada en los α -ácidos. Cuando la proporción es menor de la estequiométrica no es posible conseguir una isomerización sustancialmente cuantitativa de los α -ácidos, sino sólo la proporción que corresponde a la cantidad de base fundada en el requisito estequiométrico. El exceso indebido, aun cuando no es particularmente perjudicial para la reacción o el producto, es indeseable por razones comerciales o prácticas.

Por adición de la base a una solución que contiene α -ácidos, la isomerización es muy lenta a temperatura ambiente pero aumenta a medida que se eleva la temperatura. Con objeto de obtener una isomerización sustancialmente cuantitativa es deseable calentar la mezcla, preferiblemente hasta el punto de ebullición y continuar calentando hasta que la isomerización es completa. El tiempo no es crítico cuando el procedimiento se lleva a cabo en los disolventes preferidos, siendo posibles tiempos más cortos si es que puede tolerarse una conversión inferior, siendo asimismo permisibles en alguna extensión tiempos más largos (aún cuando sin ventaja comercial) a la vista del bajo riesgo de degradación de la sal de los iso- α -ácidos.

Después de isomerizar en un disolvente inmiscible con agua es deseable recuperar los iso- α -ácidos en forma soluble



406824

en agua y preferiblemente libre de constituyentes del lúpulo indeseables.

Por consiguiente, para asegurar el rendimiento óptimo de iso- α -ácidos purificados es necesario adoptar un procedimiento de extracción.

Por tanto se prefiere redissolver el precipitado in situ añadiendo directamente a la suspensión un disolvente de las sales de iso- α -ácidos. Los disolventes más convenientes son alcoholes miscibles con agua, en especial el metanol. Habiéndose añadido suficiente cantidad de disolvente para redissolver la materia orgánica suspendida, la base puede ser desplazada por adición de un ácido acuoso fuerte. Puede emplearse cualquier ácido que sea más fuerte que los iso- α -ácidos y que no ocasione degradación de los iso- α -ácidos. Se ha encontrado que el ácido clorhídrico es particularmente satisfactorio, pero no se excluye el uso de otros ácidos adecuados. Preferiblemente el ácido se añade en ligero exceso.

La base desplazada forma una sal con el ácido añadido y o bien precipita o pasa a la fase metanólica acuosa, según sea el ácido empleado. En cualquiera de ambos casos se separa fácilmente por filtración o separando el líquido.

Los iso- α -ácidos liberados pasan a la fase inmiscible con agua. En todo caso la fase alcohólica acuosa se separa de la fase inmiscible con agua, que contiene los iso-



406824

α -ácidos.

Los iso- α -ácidos pueden separarse convenientemente del disolvente inmiscible con agua por extracción con álcali acuoso a un pH comprendido preferiblemente entre 7 y 8. Se prefieren los carbonatos o bicarbonatos de metal alcalino. Con objeto de obtener un producto soluble en agua se prefiere emplear potasio como metal alcalino. Los iso- α -ácidos pasan a la fase acuosa como sales alcalinas. Con tal que el pH no exceda de 8 la mayor parte de los componentes del lúpulo indeseables, incluyendo la mayoría de los aceites fijos, aceites esenciales, ácidos grasos y los β -ácidos así como otras resinas blandas y duras menos ácidas, permanecen en el disolvente inmiscible con agua.

La solución acuosa de los iso- α -ácidos puede concentrarse, por ejemplo, por evaporación en vacío, hasta cualquier grado deseado, o preferiblemente por extracción con un disolvente polar inmiscible con agua, como se describe en la Solicitud de Patente Nº 1187789. Preferiblemente el producto final comprende una solución acuosa de iso- α -ácidos al estado de sus sales de potasio, que contiene de 10 a 60% de iso- α -ácidos y sustancialmente libre de β -ácidos, xantohumol, aceites fijos y ácidos grasos.

El producto puede añadirse a mosto de cerveza, o, preferiblemente, a cerveza fermentada.

Como alternativa a cuanto antecede en el caso de que



406824

se emplee, por ejemplo, calcio, zinc o preferiblemente mag-
nesio, el disolvente puede separarse de la mezcla de reacción,
por ejemplo, mediante destilación produciendo un extracto
crudo isomerizado que contiene las sales metálicas de iso-
5 humulonas, que puede añadirse a la cerveza o al mosto de
cerveza tal como está, o en forma de suspensión acuosa.

Se ha descubierto que es posible isomerizar un ex-
tracto crudo de lúpulo según la presente invención y añadir
el extracto crudo isomerizado a mosto de cerveza. Este mé-
10 todo tiene algunas ventajas con tal que el extracto se añ-
da al mosto de cerveza cerca del término del periodo normal
de ebullición y justamente antes de la fermentación. El ex-
tracto crudo isomerizado debe añadirse preferiblemente tan
cercano como sea posible al término de la ebullición del
15 mosto de cerveza, permitiendo justamente una ebullición sub-
siguiente suficiente para dispersar el extracto en la cer-
veza, por ejemplo, de 1/2 minuto a 2 minutos, de preferen-
cia 1 minuto. Deseablemente el extracto no se hierve duran-
te más de 5 minutos después de la adición del extracto.

20 Por ejemplo un extracto crudo puede ser isomerizado
según la presente invención con óxido de magnesio, por ejem-
plo. El producto puede destilarse en corriente de vapor o
en vacío para separar todos los disolventes y utilizarse
en forma de la sal de magnesio cruda, o alternativamente
25 puede acidificarse por ejemplo con ácido clorhídrico acuoso,



406824

y la fase acuosa que contiene el magnesio separarse, dejando la fase orgánica cruda que contiene los iso- α -ácidos. Esta última puede alcalinizarse, por ejemplo, con solución de carbonato potásico y evaporarse para separar los disol-

5 ventos orgánicos, o evaporarse directamente para proporcionar un extracto crudo isomerizado que contiene iso- α -ácidos litros.

Por consiguiente, la presente invención proporciona además un extracto crudo isomerizado que comprende sales

10 magnésicas de iso- α -ácidos, β -ácidos y aceites de lúpulo.

También proporciona un método de comunicar amargor a la cerveza que comprende añadir un extracto crudo de lúpulo que consta de iso- α -ácidos o sus sales de metal alcalino o alcalinotérreo, β -ácidos y aceites de lúpulo, a mosto de cerveza, dentro de los cinco minutos anteriores a la

15 terminación de la etapa de ebullición del mosto de cerveza, en la elaboración de ésta, antes de la fermentación.

La invención se ilustra mediante los ejemplos siguientes:

20 Ejemplo 1.

Se disolvió en tolueno (200 ml) extracto crudo de lúpulo (50 g) obtenido extrayendo lúpulo con benceno, que contenía 34,8% en peso de α -ácidos. A esta solución se añadió hidróxido magnésico (3 g) y agua (1 ml). Agitando constantemente se elevó la temperatura hasta el punto de ebu-

25

28 OCT 1972

406824

llición y se continuó hirviendo durante 1 minuto. Se continuó agitando mientras la mezcla se enfriaba a 50°C. Se añadió después metanol (150 ml) seguido por ácido clorhídrico 5N (50 ml). Se siguió agitando durante 5 minutos y se dejó
5 que se separaran las fases. La capa inferior se retiró y se extrajo después con tolueno (3 x 5 ml). Las soluciones toluénicas se reunieron (volumen total 400 ml) y se analizaron mediante análisis de distribución a contracorriente. Este análisis indicó 4,14% p/v de iso- α -ácidos en solución,
10 lo que representa una conversión del 95% de los α -ácidos existentes en el extracto de lúpulo primitivo en iso- α -ácidos en solución toluénica. Las soluciones toluénicas reunidas se extrajeron con cuatro porciones de solución acuosa de bicarbonato potásico al 3 1/2% (250, 100, 100 y 50 ml)
15 a 60°C. La solución alcalina acuosa reunida se lavó de nuevo con tolueno (50 ml) y seguidamente se extrajo con tres porciones de metil-isobutil-cetona (150, 100 y 50 ml). La solución orgánica conjunta se privó de disolvente utilizando agua, proporcionando un extracto acuoso móvil, pálido,
20 de iso- α -sales de potasio. El producto final pesó 65 g y contenía 22% de iso- α -ácidos, lo que representa una conversión global del 82%.

Ejemplo 2.

Se disolvió en éter de petróleo (200 ml) (punto de
25 ebullición 75-95°C, calidad S.B.P.2.), extracto crudo de lú-

23 OCT 1972



406824

pulo(50 g) obtenido por extracción de lúpulo con benceno y que contenía 34,8% en peso de α -ácidos. A esta solución se añadió, agitando constantemente, hidróxido cálcico (Farmacopea Británica) (6 g) y se hirvió la mezcla durante 30 minutos. Durante el proceso de ebullición se formó un precipitado constituido principalmente por las sales de calcio de los iso- α -ácidos. La mezcla se enfrió a 50°C y se añadieron metanol (150 ml) y ácido clorhídrico 5N (50 ml). Se continuó agitando hasta que se disolvió la totalidad del precipitado. Se dejó que se separaran las fases. La capa inferior se retiró y se volvió a extraer con éter de petróleo (Calidad S.B.P.2., 3 porciones, cada una de 50 ml). Las soluciones etéreas se reunieron (400 ml total) y se encontró que contenían 4,0% de iso- α -ácidos por análisis de distribución a contracorriente. Esto representa una conversión del 90% de los α -ácidos existentes en el extracto de lúpulo primitivo, en iso- α -ácidos en la solución en éter de petróleo. Las soluciones en petróleo se extrajeron con tres porciones de solución acuosa de bicarbonato potásico al 2% (250, 150 y 100 ml) a 60°C. La solución alcalina acuosa en conjunto se volvió a lavar con éter de petróleo (50 ml) y seguidamente se extrajo con tres porciones de acetato de etilo (200, 150 y 100 ml). La solución orgánica reunida se privó de disolvente utilizando agua, y proporcionó un extracto acuoso móvil de color pálido, de iso- α -sales de po-

28 OCT 1972

406824

tasio. El producto final pesaba 45,5 g y contenía 24,5% de iso-~~α~~-ácidos, lo que representa una conversión global de 64%.

Ejemplo 3.

5 Se calentó extracto crudo de lúpulo (50 g) con hidróxido cálcico (6 g) en diversos disolventes (200 ml) y se anotó la velocidad y especificidad de isomerización. Véase la Tabla 1. En otra serie de experimentos se disolvió el extracto en tolueno y se calentó con diversas bases, anotándose la velocidad y especificidad de isomerización. (Véase Tabla 2).

Tabla 1

	<u>Disolvente</u>	<u>Velocidad</u>	<u>Punto de ebullición de la solución</u>	<u>Comentarios</u>
15	Tolueno	muy rápida	98°C	No hay subproductos
	Eter de petróleo 60/80	Lenta	65°C	No completa después de 45 minutos. Se desecha el producto insoluble
20	Octano 900	Lenta	98°C	Casi completa después de 45 minutos. Se desecha el producto insoluble. No hay ácido humulínico.
	Acetato de etilo	Rápida	72°C	Formación de ácido humulínico.

25



406824

Tabla 1 (continuación)

	<u>Disolvente</u>	<u>Velocidad</u>	<u>Punto de ebullición de la solución</u>	<u>Comentarios</u>
5	Metanol	Lenta	65°C	No completa después de 45 minutos. Se desecha el producto insoluble. Se formó ácido humulínico.
	Butanol	Muy rápida	91°C	Indicios de ácido humulínico
	Acetona	Muy lenta	57°C	Reacción casi despreciable
10	Metil-iso-butyl-cetona	Muy rápida	102°C	Indicios de ácido humulínico
	Ciclohexanona	Muy rápida a 100°C	No se alcanzó el punto de ebullición	No hay subproductos
	Cloruro de metileno	Moderada	40°C	Completa después de 45 minutos. No hay subproductos
15	Cloroformo	"	62°C	No hay subproductos
	Dicloruro de etileno	"	80°C	" " "
	Tricloro-etileno	Rápida	84°C	Completa después de 5 minutos. No hay subproductos
20	Eter dietílico	Muy lenta	35°C	Reacción casi despreciable
	Etilcellosolve	Muy rápida a 100°C	No se alcanzó el punto de ebullición	No hay subproductos
	Propilenglicol	Rápida a 100°C	"	Completa después de 20 minutos. No hay subproductos
25	Piridina	Muy rápida	95°C	No hay subproductos

23.10.72

280



406824

Tabla 1 (continuación)

<u>Disolvente</u>	<u>Velocidad</u>	<u>Punto de ebullición de la solución</u>	<u>Comentarios</u>
Alcohol desnaturalizado	Lenta	77°C	No completa después de 45 minutos. Se desecha el producto insoluble. Se formó ácido humilínico.
Isclon 113	Lenta	52°C	Incompleta después de 45 minutos. Se desecha el producto insoluble

Tabla 2 (Todo en tolueno)

	<u>Base</u>	<u>Velocidad</u>	<u>Comentarios</u>
10	Hidróxido cálcico	Muy rápida	
	Hidróxido de magnesio	Muy rápida	Necesita indicios de agua
	Oxido de magnesio	Muy rápida	" "
15	Oxido de estroncio (hidrato)	" "	
	Oxido de bario (hidrato)	" "	
	Oxido de bario (anhidro)	" "	
	Carbonato cálcico	Lenta	Incompleta después de 45 minutos
20	Carbonato magnésico	"	" "
	Carbonato de bario	"	" "
	Hidróxido de litio (hidrato)	"	" "
	Carbonato de litio	"	" "
25	Hidróxido de sodio	"	Incompleta después de 45 minutos, aun después de la adición de agua

406824

28



Tabla 2 (continuación)

	<u>Base</u>	<u>Velocidad</u>	<u>Comentarios</u>
	Carbonato sódico	Rápida	Completa sin formación de ácido humulínico pero formación grande de alquitran
	Carbonato potásico	Rápida	
5	Hidróxido potásico	Lenta	Incompleta después de 45 minutos aun después de la adición de agua
	Bicarbonato potásico	Cero	
	Bicarbonato potásico	Cero	
10	Oxido de zinc (anhidro)	Lenta	Incompleta después de 45 minutos
	Oxido de zinc y agua	Lenta	" "
	Carbonato de zinc	Rápida	
	Oxido de aluminio y agua	Lenta	Incompleta después de 45 minutos
	Hidróxido de aluminio	Lenta	" "
15	Trietanolamina	"	" "

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el 15 de Marzo de 1972, bajo el Nº 12064/72 (parcial), se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

23.10.72

- 19 -

406824



- REIVINDICACIONES -

5 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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Un método de isomerización de α -ácidos, que comprende poner en contacto una solución que consta esencialmente de un extracto de lúpulo no isomerizado que contiene α -ácidos, en un disolvente orgánico inmiscible con agua, con una cantidad sustancialmente estequiométrica de una base seleccionada del grupo que consta de óxidos, hidróxidos y carbonatos de calcio, magnesio, estroncio, bario y zinc, para formar la sal correspondiente de los α -ácidos, y calentar la mezcla en grado suficiente para formar la sal correspondiente de los iso- α -ácidos, y recuperar desde el disolvente inmiscible con agua un extracto de lúpulo isomerizado que contiene dicha sal de los iso-
15 - α -ácidos.

20 2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que dicho extracto de lúpulo no isomerizado con-
25



tiene α -ácidos, β -ácidos y aceites de lúpulo.

5 3ª.- Un método según la reivindicación 2ª,
en el que dicho disolvente inmiscible con agua se se-
lecciona del grupo que consta de tolueno, benceno, xi-
leno e hidrocarburos de petróleo.

10 4ª.- Un método según la reivindicación 3ª,
en el que se forman iso- α -ácidos libres después de
la isomerización en el disolvente inmiscible con agua
volviendo a disolver cualquier precipitado con adición
de: (a) una alcohol inferior inmiscible con agua, (b)
agua suficiente para formar una capa alcohólica acuo-
sa separada y (c) ácido suficiente para liberar iso- α -
15 -ácidos libres en una capa inmiscible con agua, y se-
parando la capa alcohólica acuosa de la capa inmisci-
ble con agua.

5ª.- Un método según la reivindicación 4ª,
en el que se recupera un extracto isomerizado crudo de
la capa inmiscible con agua por evaporación.

20 6ª.- Un método según la reivindicación 4ª,
en el que la capa inmiscible con agua se pone en con-
tacto con álcali acuoso a un pH suficiente para extraer
los iso- α -ácidos en forma de sus sales de metal al-
calino en una fase acuosa, pero no suficiente para ex-
traer β -ácidos en forma de sus sales de metal al-
25 calino en la fase acuosa.

406824

- 1



7^a.- Un método según la reivindicación 1^a,
en el que dicho disolvente comprende una mezcla de un
disolvente hidrocarbonado y un alcohol inferior.

5

8^a.- Un método según la reivindicación 7^a,
en el que el disolvente hidrocarbonado está presente
en una proporción de 40 a 68% en peso del total de
dicho disolvente hidrocarbonado y dicho alcohol.

10

9^a.- Un método según la reivindicación 8^a,
en el que el disolvente hidrocarbonado se selecciona
del grupo que consta de tolueno, benceno, xileno e hi
drocarburos de petróleo.

10^a.- Un método según la reivindicación 9^a,
en el que el alcohol inferior es metanol o etanol.

15

11^a.- Un método según cualquiera de las rei
vindicações 7^a a 10^a, en el que después de la isome
rización se añade a la mezcla agua suficiente para for
mar una capa alcohólica acuosa separada y se acidifica
la mezcla en grado suficiente para liberar iso- α -
-ácidos libres en el disolvente hidrocarbonado, y se
separa la capa alcohólica acuosa.

20

12^a.- Un método según la reivindicación 9^a,
en el que se evapora el disolvente hidrocarbonado y se
recupera un extracto isomerizado crudo.

25

13^a.- Un método según la reivindicación 11^a,
en el que el disolvente hidrocarbonado se pone en con-

406824



tacto con un álcali acuoso a un pH suficiente para
extraer los iso- α -ácidos en forma de sales de me-
tal alcalino en una fase acuosa, pero no suficiente
para extraer β -ácidos en forma de sus sales de me-
5 tal alcalino en la fase acuosa.

14^a.- Un método de isomerización de α -áci-
dos.

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

10 Esta Memoria consta de veintitrés hojas es-
critas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 1 ABR. 1975
P.A.

15 Alberto de Elzaburu
Por Poder.

26-3-75
ecv.