

4 1 2 3 7 7

13



P - 53.727

JBH:G 414

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

C12C
------

PATENTE DE INVENCION

en ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de CARLTON AND UNITED BREWERIES LIMITED

entidad australiana

establecida en 16 Bouverie Street, Carlton, Victoria,  
Australia.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN EX-  
TRACTO DE LUPULO ISOMERIZADO"

(Clase Internacional C12c)

- 1 -

2.4.73

412311

13



Esta invención se refiere aun procedimiento nuevo y mejorado para la preparación de un extracto o concentrado de lúpulo isomerizado adecuado para uso en la aportación de sabor a bebidas, en particular a la cerveza.

La utilización de las humulonas o  $\alpha$ -ácidos (a los cuales se hace referencia de aquí en adelante como "humulona" o "humulonas") del lúpulo es un factor muy importante en la fabricación de la cerveza ordinaria y la cerveza inglesa denominada "ale". Cuando se utilizan lúpulos naturales para incorporar el lúpulo en la caldera, las humulonas se convierten en sus correspondientes isohumulonas o iso- $\alpha$ -ácidos (a los cuales se hace referencia de aquí en adelante como "isohumulona" o "isohumulonas"), los cuales son solubles y proporcionan el sabor amargo básico de la cerveza. Sin embargo, la utilización global de las humulonas, enjuiciada por la concentración de isohumulonas en la cerveza acabada, varía entre 25% y 35%.

Los métodos para la preparación de extractos simples en disolventes del lúpulo se han descrito en memorias descriptivas de patentes previamente publicadas, y la extensión adicional a la preparación de un extracto de lúpulo isomerizado se describe en la Patente australiana Núm. 274.051, de la firma solicitante.

412377



Se han descrito también diversos métodos para la extracción de los componentes que aportan el sabor de los lúpulos en una forma adecuada para conferir sabor a la cerveza. El extracto de lúpulo producido por el procedimiento descrito en esta memoria se puede utilizar para proporcionar el sabor amargo por adición del complejo ion metálico-isohumulona a la cerveza. El término "complejo" utilizado en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones incluye una "sal". El extracto de lúpulo se puede utilizar también para proporcionar no sólo el sabor amargo primario, sino también el sabor de lúpulo secundario haciendo uso de los constituyentes del lúpulo solubles en disolventes diferentes de las humulonas, utilizándose tales constituyentes del lúpulo solubles en disolventes con o sin tratamiento adicional. Tales componentes de lúpulo aislados y sustancialmente exentos de humulonas se pueden combinar para formar un material aislado resinoso (al que se hace referencia de aquí en adelante como un "extracto de base") que comprende esencialmente un concentrado de todos los constituyentes solubles en disolventes del lúpulo pero que está sustancialmente exento de los principios de sabor amargo principales (es decir, las isohumulonas) derivados del lúpulo o de sus precursores (es decir, las humulonas). El extracto de base, en la

412311

13



5 producción de la cerveza, se añade preferiblemente al mosto de cerveza hirviente en la caldera, o alternativamente, después de un fraccionamiento adecuado de los constituyentes, se puede combinar con el producto del procedimiento descrito en esta memoria y se puede añadir a la cerveza acabada o en cualquier etapa de tratamiento intermedia deseada.

10 En la solicitud de patente española núm. 394.704, de la firma solicitante, se describe un nuevo método de preparación de un extracto de lúpulo isomerizado en el que las isohumulonas se preparan con un rendimiento sustancialmente mayor que el de cualquier procedimiento previamente conocido utilizado comercialmente para la isomerización de la humulona. Además,  
15 se ha encontrado que el complejo ion metálico-isohumulona está sustancialmente exento de subproductos nocivos o de productos secundarios, en particular cuando el complejo ion metálico-humulona se isomeriza diferentemente de en solución. El complejo ion metálico-isohumulona preparado por el procedimiento descrito en  
20 la solicitud de patente española núm. 394.704 de la firma solicitante puede utilizarse para proporcionar un sabor amargo por adición del complejo ion metálico-isohumulona a la cerveza o a otra bebida cualquiera. El  
25 mayor rendimiento en la isomerización y el mayor nivel



412311

de utilización en la adición del producto isomerizado a la cerveza hacen posible una mayor economía de la que era posible hasta ahora en la preparación y empleo de los extractos de lúpulo isomerizado comerciales.

5            Además, el procedimiento de la solicitud de patente española núm. 394.704 proporciona el extracto de lúpulo isomerizado en una forma que es suficientemente estable y suficientemente resistente a la degradación para satisfacer las exigencias comerciales ordinarias.

10            Los métodos previamente descritos para la preparación de extractos de lúpulo isomerizados han implicado: (a) la exposición de una solución que contiene humulonas bien sea aisladas o juntamente con otras materias extraíbles del lúpulo o radiación electromagnética, o (b) la isomerización de las sales de sodio o de potasio de las humulonas con o sin otros componentes solubles en álcalis del lúpulo por sumisión de las mismas a temperaturas elevadas en un medio acuoso o acuosos-  
15            alcóhólico dentro de un intervalo de pH, p. ej., de pH 5 a pH 10. En todos estos casos, la naturaleza del procedimiento da como resultado la formación de productos distintos de las isohumulonas junto con las isohumulonas, y usualmente requiere alguna forma de concentración y estabilización del producto isomerizado.

25

412377

13



La invención de la solicitud de patente española núm. 394.704, de la firma solicitante, proporciona un procedimiento para la preparación de un extracto de lúpulo isomerizado para uso en la apertación de sabor a las bebidas, procedimiento que comprende añadir a una solución de humulonas o de sus sales un líquido o sólido que contiene un ion metálico que forma con las humulonas un complejo insoluble de ion metálico-humulona, el cual se precipita de dicha solución, siendo el ion metálico tal que el complejo ion metálico-humulona forma, por calentamiento, un complejo ion metálico-isohumulona, y calentar dicho complejo ion metálico-humulona para formar un complejo ion metálico-isohumulona.

Una ventaja de la invención descrita en la solicitud de patente española núm. 394.704 de la firma solicitante, comparada con lo que se conocía previamente, es que las humulonas pueden, si se desea, isomerizarse mientras que se encuentran en forma de un complejo o sal sólido (a) (al cual se hace referencia de aquí en adelante como "complejo") y se encuentran por tanto en una forma concentrada que normalmente no requiere etapa alguna subsiguiente de concentración para su transporte y almacenamiento, ni estabilización alguna.

Dicha invención de la solicitud de patente española núm. 394.704 es aplicable a extractos acuosos

412377

13



o en otros disolventes que contengan humulonas o sus sales. Se forma un complejo ion metálico-humulona que es sustancialmente insoluble en agua, a partir de la humulona y de un ion metálico adecuado. El procedimiento, subsiguiente a la formación de un complejo de ion metálico de las humulonas insoluble en agua, implica la isomerización de este complejo de ion metálico de las humulonas por calentamiento de dicho complejo (a) en estado sólido en forma de polvo o de pasta húmeda, (b) en estado sólido en suspensión en agua o en otro líquido que no reaccione, a cualquier concentración o, (c) en solución a cualquier concentración.

La presente invención se refiere a una modificación del procedimiento descrito en la solicitud de patente española núm. 394.704 de la firma solicitante, e incluye un método modificado para la formación de un complejo o sal insoluble de las humulonas a partir de una solución de las humulonas o de sus sales solubles (p. ej., las sales de sodio o de potasio) en agua o en álcali diluido o en un disolvente orgánico adecuado, sin que estas sales o estos disolventes particulares sean en modo alguno limitantes.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento para la preparación de un extracto de lúpulo isomerizado para uso en la aporta-

412377



ción de sabor a las bebidas, procedimiento que comprende precipitar a partir de una solución de humulonas o de sus sales un complejo insoluble de ion metálico-humulona, siendo el ion metálico tal que el complejo ion metálico-humulona forma por calentamiento un complejo ion metálico-isohumulona, y calentar el complejo ion metálico-humulona para formar un complejo ion metálico-isohumulona, caracterizado porque el complejo insoluble ion metálico-humulona se forma por adición a la solución de humulonas o de sus sales de una sal insoluble o sustancialmente insoluble de dicho ion metálico.

En una forma de la invención, se forma un complejo o sal insoluble de las humulonas y el ion metálico por mezcla de una sal insoluble o sustancialmente insoluble del catión apropiado con una solución de las humulonas o de sus sales solubles (p. ej., las sales de sodio o de potasio). Preferiblemente, la sal insoluble está pulverizada finamente (p. ej., hasta un tamaño de partícula menor de 10 micras) y se efectúa un mezclado íntimo. Si bien el calcio o el magnesio son los cationes preferidos, se pueden utilizar otros cationes adecuados tales como níquel, manganeso y zinc para producir un resultado esencialmente análogo. El sulfato de calcio, el carbonato de magnesio y el fos-

412377

13



fato de magnesio son sales insolubles adecuadas de los cationes preferidos, pero se pueden utilizar otras sales insolubles adecuadas de los cationes preferidos o de otros cationes. En esta memoria descriptiva, el término "insoluble" utilizado en relación con la sal metálica empleada, y también con el complejo de ion metálico de las humulonas formado, tiene por objeto indicar que la sal metálica y el complejo son insolubles o sustancialmente insolubles en la fase líquida presente durante la formación del complejo, pero no necesariamente en todos los líquidos.

Se entenderá por los expertos en la técnica, que la presencia de ciertos iones metálicos es indeseable en las bebidas, en especial en cerveza o "ale", y de acuerdo con ello se prefiere que en este caso tales iones metálicos, por ejemplo níquel o manganeso, sean reemplazados por iones metálicos que sean aceptables en el producto final.

Los compuestos iónicos o sales de los metales preferiblemente utilizados son aquéllos que contienen aniones que sean no tóxicos y que no produzcan efecto apreciable alguno sobre la calidad de la cerveza a los niveles utilizados.

Se ha encontrado inesperadamente que si la sal metálica insoluble se mezcla con una solución de

412377

13



sales solubles de las humulonas, existe un intercambio efectivo de los iones metálicos de la sal insoluble con los iones metálicos de la sal soluble de humulona.

5 Se ha encontrado también que el complejo del ion metálico o sal insoluble de las humulonas se puede formar con un rendimiento del 95% al 100% con tal que la mezcla de la sal metálica insoluble (p. ej., sulfato de calcio) y la solución de la sal soluble de humulona (p. ej., la sal de sodio o de potasio) sea lo bastante  
10 íntimo para hacer posible un intercambio efectivo y cuantitativo de dichos iones metálicos.

15 Se obtiene preferiblemente un intercambio cuantitativo de dichos iones metálicos por trituración de la sal metálica insoluble hasta reducirla a un polvo de finura microscópica (p. ej., hasta un tamaño de partícula inferior a 10 micras) junto con la mezcla íntima de este polvo con la solución de las sales solubles de las humulonas.

20 El complejo insoluble ion metálico-humulona se puede recuperar por técnicas establecidas (tales como centrifugación), y en el caso más sencillo se puede separar por filtración, con o sin adición previa de una sal inorgánica soluble (p. ej., cloruro de sodio) para facilitar la floculación, y se puede lavar y secar hasta  
25 un contenido conveniente de humedad o de disolvente.

4123 / /

13



Una ventaja adicional del empleo de una sal insoluble en oposición a una sal metálica soluble para formación del complejo insoluble ion metálico-humulona, es que el exceso de sal metálica insoluble se encuentra  
5 en una forma satisfactoria dividida en partículas que actúa como coadyuvante de filtración durante el filtrado del complejo ion metálico-humulona.

El complejo insoluble ion metálico-humulona se somete después a un tratamiento de isomerización.  
10 Preferiblemente, el complejo en forma sólida se somete a calentamiento a temperaturas variables y durante períodos de tiempo variables (dependiendo del ion metálico presente en el complejo) con el fin de efectuar la isomerización. El tiempo de calentamiento disminuye  
15 con la temperatura creciente, pero en general puede ser, aunque sin carácter limitativo, de 10 a 15 minutos a aproximadamente 100°C, lo cual se ha encontrado satisfactorio en el caso del complejo magnesio-humulona.

La temperatura de calentamiento del complejo ion metálico-humulona se puede variar desde 50°C a  
20 140°C sin variación alguna apreciable en el rendimiento de isohumulonas. La temperatura y los tiempos indicados dependen del ion metálico particular utilizado para la formación del complejo, y de las dimensiones físicas y contenido de humedad del sólido que se  
25



caliente, afectando ambos factores citados a la velocidad de transmisión de calor dentro de la masa reaccionante. Se ha demostrado que en el caso de los complejos ion metálico-humulona formados con algunos iones particulares formadores de complejos distintos del magnesio (tales como el manganeso), el sólido se puede isomerizar a temperaturas mucho más bajas. En el caso de los complejos ion metálico-humulona formados con incluso otros iones precipitantes (tales como el plomo) se ha encontrado que tales complejos ion metálico-humulona se pueden calentar durante períodos prolongados de tiempo sin indicación de que se produzca isomerización alguna en un grado importante, y en consecuencia, estos iones metálicos son inadecuados para el procedimiento de esta invención.

En particular, se ha encontrado que los cationes siguientes son efectivos para la formación de un complejo sólido de ion metálico-humulona que experimentará isomerización en estado sólido en las condiciones de tiempo y temperatura que se indican:

A saber, complejo de ion níquel-humulona, calentado a 80°C-140°C durante 5 a 60 minutos;

complejo de ion manganeso-humulona, calentado a 60°C-140°C durante 5 a 30 minutos;

412377

13



complejo de ion zinc-humulona, calentado a 60°C-140°C durante 5 a 30 minutos; existiendo una relación tiempo-temperatura en cada caso.

5 Durante el calentamiento del complejo sólido ion magnesio-humulona, por ejemplo, a o por encima de 100°C, el sólido puede fundir mientras que transcurre la isomerización y, si se deja que la mezcla de reacción se enfríe en esta forma, puede solidificarse para dar un complejo sólido vítreo que contiene metal de ion metálico-isohumulona con un rendimiento casi estequiométrico, y este sólido vítreo se puede moler para dar un polvo.

15 Una ventaja de la presente invención es que por ajuste de la cantidad de sal metálica insoluble utilizada, y por tanto de la sal inorgánica residual en el complejo ion metálico-humulona, el complejo sólido ion metálico-humulona se puede calentar para llevar a efecto la isomerización, y se puede enfriar, en 20 condiciones tales que el sólido retiene su forma dividida en partículas, haciendo posible así la adición del mismo a la cerveza con poco o ningún tratamiento ulterior.

25 Alternativamente, la isomerización se puede llevar a cabo subsiguientemente a la disolución del

412311

13 APR 1973



complejo ion metálico-humulona en etanol, propilén  
glicol u otro disolvente adecuado en concentraciones  
variables, pero típicamente de 30% a 80%, o después  
de la suspensión del complejo ion metálico-humulona  
5 en agua o en cualquier otro medio líquido no reactivo  
en el cual el complejo ion metálico-humulona sea sus-  
tancialmente insoluble.

El complejo ion metálico-humulona y el com-  
plejo ion metálico-isohumulona se pueden almacenar du-  
10 rante períodos de tiempo prolongados sin deterioro  
sustancial en condiciones normales de temperatura y  
atmósfera, tanto en estado sólido, húmedo o seco,  
como en solución en etanol o propilenglicol o en otro  
disolvente adecuado, o bien en forma de un polvo dis-  
15 persado fino en un medio de suspensión apropiado.

El complejo ion metálico-isohumulona se pue-  
de disolver fácilmente en un disolvente tal como eta-  
nol o propilenglicol antes de ser añadido a la cerve-  
za, o bien se puede convertir fácilmente dicho comple-  
20 jo en una forma más soluble, p. ej., la sal de sodio  
o de potasio, por cualquiera de una diversidad de  
técnicas establecidas. Tales técnicas incluyen la  
mezcla íntima de una solución del complejo con exce-  
so de una solución concentrada de hidróxido o carbonato  
25 de sodio o de potasio. La sal de sodio o de potasio

412371



así formada se puede dosificar inmediatamente en la  
cerveza, o bien puede filtrarse para separar las sales  
metálicas precipitadas y dosificarse luego en la cer-  
veza, o se puede estabilizar con un agente antioxidante  
5 y/o emulsificante adecuado con o sin previa filtración,  
y guardarse después en esta forma para su empleo pos-  
terior.

Un tratamiento alternativo final del complejo  
ion metálico-isohumulona que da como resultado un pro-  
ducto nuevo, es la conversión del complejo o de cual-  
quiera de sus derivados en un polvo finamente molido  
10 que se puede utilizar como tal o en forma de una sus-  
pensión estable (con o sin la inclusión de un coloide  
protector).

15 Por ejemplo, el complejo sólido ion metálico  
-isohumulona después de la trituración grosera prelimi-  
nar se pone en suspensión en agua u otro medio de sus-  
pensión adecuado a una concentración (p. ej., 45% de  
sólidos peso/peso) adecuada para someter la suspensión  
20 a trituración en un molino (p. ej., un molino de bolas  
vibratorio) que reducirá el tamaño de partícula hasta  
tal punto (p. ej., menor de 10 micras, y deseablemen-  
te menor de 5 micras y, preferiblemente, menor de 2  
micras) que se disuelva fácilmente en la bebida a la  
25 que se desea dar sabor. La suspensión resultante (que

412377



puede incluir un coloide protector aceptable) es estable químicamente y físicamente durante un período de tiempo extenso, y se puede dosificar directamente o después de dilución con agua, o con otros diluyentes aceptables, en la bebida dando lugar a una dispersión y disolución rápidas así como a una utilización excelente de las isohumulonas contenidas.

Los Ejemplos que siguen ilustran la invención:

10

EJEMPLO 1

Formación del complejo calcio-humulona utilizando sulfato de calcio

15 Una suspensión de sulfato de calcio dihidratado (40% peso/volumen) en agua se molió en un molino de desgaste por frotamiento para dar un tamaño de partícula de aproximadamente 5 a 10 micras.

20 La suspensión de sulfato de calcio molida (40 g) se dispersó en un extracto de humulonas en carbonato de potasio acuoso (1,0 litros, 0,80% peso/volumen).

25 Después de treinta minutos de agitación, se había producido un intercambio cuantitativo de los iones calcio contenidos en las partículas insolubles

412377



5 de sulfato de calcio por los iones potasio contenidos en la sal soluble de humulato de potasio. El complejo calcio-humulona producido floculaba bien y filtraba con facilidad, dando un rendimiento en humulona de 7,8 g (97%).

EJEMPLO 2

10 Formación del complejo magnesio-humulona utilizando  
carbonato de magnesio

Una suspensión de carbonato de magnesio (30% peso/volumen) en agua se molió en un molino de desgaste por frotamiento para dar un tamaño de partícula de aproximadamente 5 a 10 micras.

15 Esta suspensión de carbonato de magnesio molida (30 g) se dispersó luego en un extracto de humulonas en carbonato acuoso (1,0 litros, 0,80% peso/volumen).

20 Después de treinta minutos de agitación, los iones magnesio del carbonato de magnesio insoluble se habían intercambiado con los iones potasio solubles de la sal de humulato de potasio, formando una dispersión fina del complejo magnesio-humulona. Se añadió después cloruro de sodio (80 g) para producir la floculación del complejo magnesio-humulona, y después de

25

412377



diez minutos el producto se filtró fácilmente de la solución dando el complejo magnesio-humulona con un rendimiento casi cuantitativo (7,9 g, 99%).

5

EJEMPLO 3

=====

Formación del complejo magnesio-humulona utilizando fosfato de magnesio

Una suspensión de fosfato de magnesio hexahidratado (40% peso/volumen) en agua se molió en un molino de desgaste por frotamiento para dar un tamaño de partícula de 5 a 10 micras.

Esta suspensión de fosfato de magnesio molido (2,5 g) se dispersó luego en un extracto de carbonato acuoso de humulonas (500 ml, 0,74% peso/volumen). Después de agitar durante cuarenta minutos, los iones magnesio del fosfato de magnesio hexahidratado insoluble se habían intercambiado con los iones potasio solubles de la sal de humulato de potasio, formando una dispersión fina del complejo magnesio-humulona. Se añadió después cloruro de sodio (80 g) para producir la floculación del complejo magnesio-humulona, y después de diez minutos de agitación adicionales el producto se separó fácilmente de la solución por filtración. La concentración de humulona en el filtrado

412377



era de 0,03% peso/volumen, (esto es, 4,0% de la humulona original en la solución de partida). Esto es equivalente a una recuperación de la humulona en el complejo insoluble del 96%.

5

EJEMPLO 4

Isomerización del complejo magnesio-humulona en estado sólido

10                   Se calentaron 1,53 g de complejo magnesio-humulona (49,7% de humulonas), preparado como se ha descrito en el Ejemplo 2 (y prensado hasta sequedad), en un tubo cerrado con un tapón flojo, a 110°C durante 10 minutos. Después de enfriar, se analizó el complejo  
15 sólido por distribución en contracorriente y se encontró que contenía isohumulonas (0,704 g; 92,4% de rendimiento).

                  Por adición a cervezas almacenadas sin incorporación de lúpulo y sin filtrar, a un nivel de 25,0  
20 partes por millón, bien en forma del concentrado, o después de dilución con agua hasta aproximadamente 1% de contenido de isohumulonas, se obtuvieron aumentos en el contenido de isohumulonas encontrado por análisis en la cerveza de 23,9 a 25,4 partes por millón (95,6 a  
25 101,7% de utilización).

412377



13 MAR 1973

EJEMPLO 5

=====

Preparación de una dispersión del complejo magnesio  
-isohumulona

5                   El complejo sólido magnesio-isohumulona,  
preparado como se ha descrito en el Ejemplo 4, se tri-  
turó en bruto por medio de una máquina de picar carne  
convencional de tipo de tornillo. Una cantidad pesa-  
da (100 g de peso en seco) de este material (59,4%  
10                   peso/peso de isohumulonas) se mezcló con una solución  
acuosa (150 g) de hidroxipropilcelulosa (1,7% peso/  
peso). La suspensión resultante se añadió a un molino  
de bolas de tamaño adecuado, y se molió hasta que se  
15                   alcanzó un tamaño máximo de partícula de cinco micras  
y un tamaño medio de partícula de 1 a 2 micras. El  
material se recuperó del molino en forma de una dis-  
persión concentrada tixotrópica (23,6% peso/peso de  
isohumulonas; 99,4% de recuperación).

20                   Esta solicitud, que corresponde a la presen-  
tada en Australia, el 7 de Marzo de 1.972, bajo el  
número PA-8192, se acoge a los beneficios del Artículo  
51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

4123 / /

13 ABR.



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 procedimiento para la preparación de un extracto de lúpulo isomerizado para uso en la aportación de sabor a ciertas bebidas, procedimiento que comprende precipitar en una solución de humulonas o de sus sales un complejo insoluble de ion metálico -humulona, siendo el ion metálico tal que el complejo  
15 ion metálico-humulona forma por calentamiento un complejo ion metálico-isohumulona, y calentar el complejo ion metálico-humulona para formar un complejo ion metálico-isohumulona, caracterizado porque el complejo  
20 insoluble ion metálico-humulona se forma por adición de una sal insoluble o sustancialmente insoluble de dicho ion metálico a la solución de humulonas o de sus sales.

25 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que la sal insoluble o sustancialmente insoluble del ion metálico se encuentra

3.4.73

412377



en forma finamente dividida.

5 3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2ª, en el que la sal insoluble o sustancialmente insoluble del ion metálico se muele hasta un tamaño de partícula inferior a 10 micras.

10 4ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que la sal insoluble o sustancialmente insoluble del ion metálico se mezcla íntimamente con la solución de humulonas o sus sales.

15 5ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en el que el ion metálico se selecciona del grupo constituido por magnesio, calcio, níquel, manganeso y zinc.

20 6ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que el complejo ion metálico-humulona se isomeriza por calentamiento mientras que se halla en estado sólido.

20 7ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6ª, en el que la isomerización se efectúa por calentamiento del complejo ion metálico-humulona en presencia de al menos 5% en peso de agua.

25 8ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, en el

A large, stylized handwritten signature in black ink, located at the bottom left of the page. The signature is cursive and appears to be the name 'Abe' or similar.

412377

13 RE



que el complejo precipitado de ion metálico-humulona se isomeriza por calentamiento mientras que se disuelve o se suspende en un líquido.

5 9ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el calentamiento para formar el complejo ion metálico-isohumulona se lleva a cabo a una temperatura de isomerización comprendida entre 50°C y 140°C.

10 10ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el complejo ion metálico-humulona se precipita a partir de una solución de las humulonas o sus sales en un disolvente orgánico.

15 11ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, en el que el complejo ion metálico-humulona se precipita a partir de una solución acuosa de las humulonas o sus sales.

20 12ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el nivel de iones de la solución a partir de la cual ha de precipitarse el complejo insoluble ion metálico-humulona se ajusta por adición de un compuesto o sal iónico (a) soluble con el fin de mejorar  
25 el rendimiento de complejo ion metálico-humulona pre-

412377



citado.

13ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el complejo resultante ion metálico-isohumulona se convierte en el complejo o sal de sodio o de potasio.

14ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 13ª, en el que el complejo ion metálico-isohumulona se muele hasta un tamaño de partícula inferior a 10 micras.

15ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 13ª, en el que el complejo ion metálico-isohumulona se muele hasta un tamaño de partícula inferior a 5 micras.

16ª.- Un procedimiento para la preparación de un extracto de lúpulo isomerizado.

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

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

Madrid,

P.A. 12 JUL. 1975

Alberto de Elvira  
Por Poder.

8-7-75  
VGD.