

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

5 FEB. 1979

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

19 ES

11 NUMERO
21 472.220
22 FECHA DE PRESENTACION
31-7-1978

10 A1

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C12C	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION  "UN METODO DE TRATAR LUPULO"
---

71 SOLICITANTE (S)  S. S. STEINER, INC. (Steiner 6 USSN 764.600)
---

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  655 Madison Avenue, Nueva York, Nueva York, EE.UU.
---

72 INVENTOR (ES)  Herbert Lewis Grant
---

73 TITULAR (ES)
-----------------

74 REPRESENTANTE  DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-69.676)
--

jga

1 La presente invención se refiere a un método  
para estabilizar el contenido de ácido alfa, o humulona,  
en el lúpulo, antes, durante y después del tratamiento  
del lúpulo para uso en cervecería. La invención se refie-  
5 re también a la isomerización de lúpulo o extractos de  
lúpulo, con buena eficacia, para obtener altos rendimien-  
tos de ácidos alfa isomerizados, que son útiles como cons-  
tituyentes en cervecería.

10 La lupulina o humulina son los tricomas de  
los estróbilos del lúpulo, que se usan para preparar di-  
versas bebidas. La lupulina contiene dos constituyentes  
importantes que se usan comúnmente en la fabricación de  
cerveza. Estos constituyentes son las humulonas, también  
15 denominadas ácidos alfa, y las lupulonas, a veces denomi-  
nadas ácidos beta. Las humulonas son el principal consti-  
tuyente amargo del lúpulo que se utiliza para fabricar  
cerveza.

20 Las humulonas o ácidos alfa tienden a expe-  
rimentar isomerización, formando isohumulonas o ácidos  
iso-alfa. Estos productos de isomerización son constitu-  
yentes deseables en cervecería, y por tanto la isomeriza-  
ción es una reacción de procedimiento preferida. La iso-  
merización, típicamente, se efectúa de forma intenciona-  
da en la cuba de cervecería.

25 Las humulonas, sin embargo, también están su-  
jetas a ciertos fenómenos indeseables. Las humulonas tien-  
den a experimentar deterioro y degradación, con subpro-  
ductos indeseables. Por ejemplo, bajo condiciones ambien-  
te, las humulonas o ácidos alfa tienen tendencia a oxidar-  
se y polimerizarse a una resina dura. Además, durante la  
30

1 isomerización se pueden formar subproductos, p.ej. ácidos  
humulínicos, que desperdician el contenido de humulona o  
ácido alfa en el lúpulo. Otro problema es la interreacción  
de humulonas con otros constituyentes del lúpulo o extrac-  
5 to de lúpulo, tales como lupulonas o ácidos beta, bajo  
las severas condiciones de funcionamiento de los métodos  
de tratamiento de la técnica anterior.

El método más simple para preparar lúpulo  
para uso en cervecería consiste en introducir directamen-  
10 te el lúpulo empaquetado en la cuba de cervecería, y tra-  
tar la mezcla de malta, lúpulo y agua a la temperatura  
de ebullición, y bajo valores del pH ácidos o inferiores.  
Durante este método se isomerizarán los ácidos alfa pre-  
sentes. Como resultado de los fenómenos indeseables an-  
15 tes mencionados, sin embargo, esta técnica, que es una  
de las más antiguas del negocio de la cervecería, solo  
da como resultado una conversión deficiente de ácidos al-  
fa a ácidos iso-alfa, es decir, del orden de solo 25-35%  
de isomerización de los ácidos alfa.

20 Para evitar o por lo menos mejorar el dete-  
rioro de las humulonas o ácidos alfa, y las reacciones  
secundarias indeseables, en la mayoría de los métodos de  
tratamiento de lúpulo se incluyen etapas relacionadas con  
(1) estabilizar el lúpulo o extractos de lúpulo contra  
25 el deterioro de los ácidos alfa, y (2) convertir los áci-  
dos alfa en ácidos alfa isomerizados, al tiempo que se  
minimiza la existencia de reacciones secundarias y forma-  
ción de subproductos. Estos métodos tienen por objeto au-  
mentar la cantidad o concentración de ácidos alfa dispo-  
nibles para isomerización, y aumentar el rendimiento de  
30

1 - ácidos alfa isomerizados.

Por ejemplo, para proteger el lúpulo del deterioro, se almacena a veces a temperaturas reducidas y/o bajo vacío o en atmósfera inerte, p.ej. nitrógeno. Sin embargo, este método es caro.

5 También se ha propuesto concentrar los ácidos alfa separándolos del resto de los constituyentes del lúpulo, y cargando los ácidos alfa concentrados en la cuba de cervecería; p.ej., Naatz, patente EE.UU. nº 2.833, 652, Muller, patente EE.UU. nº 3.275.447, y Hokanson y otros, patente EE.UU. nº 3.787.586, incorporadas aquí como anterioridades. Como resultado de usar una alimentación concentrada, el rendimiento de ácidos alfa isomerizados es mayor. Sin embargo, el procedimiento sigue siendo ineficiente.

15 Aún otras técnicas implican tratar químicamente ácidos alfa separados, para convertirlos en ácidos iso-alfa antes de añadirlos a la cuba de cervecería. Tales técnicas están descritas en Clarke y otros, patente EE.UU. 3.765.903, y Koller y otros, patente EE.UU. 3.952.061. En general, estos procedimientos se refieren al uso de métodos complicados, donde primero se somete el lúpulo a extracción con disolventes orgánicos, y el extracto de lúpulo solubilizado, que contiene ácidos alfa, se trata luego con álcali para convertir los ácidos alfa presentes a su forma isomerizada. Usando esta técnica se han señalado conversiones de 80-85% de los ácidos alfa recuperados a ácidos iso-alfa.

25 Sin embargo, un inconveniente de estos métodos es la dificultad que se encuentra cuando se recuperados

30

1 ran del disolvente orgánico tanto los ácidos alfa no iso-  
merizados como los isomerizados. Así, aunque los ácidos  
5 alfa pueden experimentar una conversión de 80-85% a los  
productos isomerizados, tanto como 30% o más de los áci-  
dos alfa, basado en las cantidades originalmente presen-  
tes, puede quedar sin recuperar, y se pierde. Además, el  
uso de extracción con disolvente es un método caro.

También se han propuesto otros métodos, tal  
como la técnica bien conocida de tratar las glándulas de  
10 lupulina con cloruro de metileno, tras molienda, lo que  
tiende a separar y concentrar los ácidos alfa del resto  
del lúpulo, de forma que se produce más material de par-  
tida deseado para el subsiguiente uso en cervecería.

La presente invención supera muchos de los  
15 inconvenientes de los métodos antes conocidos para esta-  
bilizar lúpulo y obtener altos rendimientos de producto  
isomerizado. Algunas de las ventajas de la presente in-  
vención incluyen: compatibilidad con los métodos antes  
conocidos para tratamiento del lúpulo en cervecería; es-  
20 tabilización de ácidos alfa del lúpulo, para evitar o re-  
ducir acusadamente el deterioro, con el resultado de ma-  
yor economía en el almacenamiento y envasado, así como  
más larga vida en almacenamiento; y la evitación de gran-  
des cantidades de disolventes orgánicos, que son caros y  
25 tóxicos, y tienen como resultado una pérdida de ácidos  
alfa al recuperarlos del disolvente.

Además de estabilizar el contenido de ácido  
alfa del lúpulo contra el deterioro, el método de la pre-  
sente invención permite isomerizar el lúpulo a velocida-  
des de reacción mayores, bajo condiciones de reacción  
30

1 - suaves, con menores pérdidas de ácidos alfa en reacciones secundarias, produciendo así conversiones mayores de ácidos alfa a los productos de isomerización deseados.

5

#### DESCRIPCION DE LA INVENCION

Según la presente invención se proporciona un método para tratar lúpulo bajo condiciones que estabilizan contra el deterioro el contenido de humulona o ácido alfa, y permite que estos constituyentes se utilicen con más eficacia. El método de la presente invención comprende las etapas de:

15 (i) mezclar lúpulo o extractos de lúpulo que contienen ácidos alfa, con uno o más óxidos metálicos en los que el metal es divalente y adecuado para uso en productos alimenticios, de manera que se ponga el material de óxido en contacto íntimo con los ácidos alfa presentes en el lúpulo; y

20 (ii) mantener esta mezcla bajo condiciones de reacción adecuadas, para permitir que el lúpulo y los ácidos alfa queden estabilizados.

25 Además de estabilizar el lúpulo y los ácidos alfa contra el deterioro, el anterior procedimiento se puede usar para convertir los ácidos alfa en productos isomerizados.

30 Dentro del procedimiento, según se ha descrito antes en términos amplios, se ha hallado que es ventajoso usar como óxido metálico, mezclado con el lúpulo o extractos de lúpulo, óxido cálcico, óxido de magnesio,

1 o una mezcla de óxido cálcico y óxido de magnesio.

También se prefiere usar temperaturas elevadas para efectuar el procedimiento, para acortar los tiempos de reacción de estabilización y facilitar la estabilización. Por ejemplo, se ha hallado que la reacción alcanza una conclusión suficiente tras aproximadamente 25-30 minutos cuando la mezcla de lúpulo y óxidos metálicos se calienta a una temperatura comprendida entre aproximadamente 70 y aproximadamente 90°C, y la fuente de calor se retira tan pronto como el lúpulo llega a esa temperatura.

Se pueden emplear otras temperaturas, variando correspondientemente los tiempos de reacción. Esta dentro de la habilidad del experto en la técnica la optimización o variación de esas condiciones, según principios conocidos de cinética de reacción.

A diferencia de técnicas anteriores, que implican la solubilización de lúpulo en disolventes orgánicos, el presente método evita la necesidad de efectuar la isomerización de los ácidos alfa o humulonas en solución en un disolvente orgánico. El presente método tampoco requiere el uso de tratamientos alcalinos áspe-ros de los ácidos alfa en medios acuosos, como se emplean en algunos métodos de la técnica anterior. En vez de ello, según el método de la presente invención, se forma una mezcla del lúpulo y aditivos de óxido, p.ej. óxido de magnesio u óxido cálcico, y la isomerización tiene lugar in situ, bajo condiciones suaves tales como temperatura ambiente, o más preferiblemente temperaturas ligeramente elevadas.

30 Se ha hallado, sorprendentemente, que por

1 uso de los materiales de óxido de la presente invención la  
humedad o agua naturalmente presente en el lúpulo, típi-  
camente de aproximadamente 6 a aproximadamente 15% en pe-  
so, es suficiente para causar una transformación en la  
5 mayoría de los ácidos alfa presente, a su forma isomeri-  
zada, es decir, ácidos iso-alfa. Si se desea, se ha ha-  
llado que la velocidad de esta reacción se puede aumen-  
tar por adición de una pequeña cantidad de un alcohol in-  
ferior de aproximadamente 1 a aproximadamente 6 átomos de  
10 carbono, p.ej. metanol, etanol, propanol o similares, o  
una mezcla de cualesquiera de ellos. El alcohol se puede  
añadir a la mezcla antes de mezclar o durante la mezcla.  
Se prefieren las cantidades de aproximadamente 5 a apro-  
ximadamente 15% en peso de alcohol, basado en el peso del  
15 lúpulo.

Se ha de observar que solo se contemplan can-  
tidades relativamente pequeñas de alcohol, que son mucho  
menores que las cantidades requeridas para solubilizar el  
lúpulo y los óxidos metálicos empleados. Además, no es  
20 necesario extraer ni separar de otra forma el alcohol del  
producto estabilizado final, y en la mayoría de los casos  
sustancialmente todo el alcohol se evaporará durante el  
tratamiento.

25 Sin desear limitaciones por cualquier teo-  
ría de la invención, se cree que se forma una sal o sales  
metálicas protectoras de los ácidos alfa o humulonas, de-  
bido a la presencia del óxido de metal divalente. Estas  
sales protectoras son más resistentes al deterioro que los  
ácidos alfa de que se derivan. También se forma in situ  
30 el producto isomerizado de la sal de ácido alfa.

1 La isomerización de las sales protectoras  
de los ácidos alfa produce resultados sorprendentes y  
no usuales. Se ha hallado, por ejemplo, que cuando se  
5 isomerizan las sales de ácido alfa la reacción de con-  
versión es muy selectiva, ya que hay muy poca formación  
de subproductos por reacciones secundarias, tal como la  
formación de ácidos humulínicos. Además, al efectuar la  
isomerización bajo las condiciones de procedimiento sua-  
ves de la presente invención, tiene lugar muy poca interac-  
10 ción entre los ácidos alfa y otros constituyentes del lá-  
pulo, p.ej. ácidos beta o humulonas. Esto contrasta con  
los métodos de la técnica anterior, que requieren condi-  
ciones de procedimiento relativamente ásperas.

15 Los resultados obtenidos con la presente in-  
vención muestran que hay una conversión del 80% o más de  
los ácidos alfa de partida a productos isomerizados. Un  
aspecto importante de la presente invención es que solo  
se perderá o permanecerá irrecuperable una cantidad rela-  
tivamente pequeña de los ácidos alfa. También se observa  
20 que, de aquellas cantidades de ácido alfa que no se iso-  
merizan durante el presente procedimiento, una cantidad  
sustancial se acabará convirtiendo en la cuba de cervece-  
ría. Así, la presente invención permite un grado muy alto  
de eficacia en el uso de los ácidos alfa originalmente  
25 contenidos en el material de partida.

#### BREVE DESCRIPCION DEL DIBUJO

30 El dibujo es un diagrama esquemático de una  
realización preferida según el método de la presente in-

1 -vención.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA REALIZACION PREFERIDA

5 La presente invención es especialmente adecuada para uso en la granulación de lúpulo que se prepara para cervecería, y se puede integrar fácilmente en operaciones de granulación, utilizando equipo usual.

10 A título de ilustración, con referencia al dibujo adjunto, el polvo de lúpulo que contiene ácidos alfa y ácidos beta se obtiene del lúpulo. El lúpulo se puede tratar por cualquier número de técnicas conocidas, para formar un polvo de lúpulo que contiene los ácidos alfa en forma concentrada o en combinación con los otros  
15 constituyentes del lúpulo. Por ejemplo, el polvo de lúpulo puede contener típicamente aproximadamente 9% en peso de ácidos alfa, cuando se forma en una etapa normal en molino de martillos o de molienda. Cuando se efectúa una técnica de concentración, tal como se describe en las pa-  
20 tentes de Naatz, o de Hokanson y otros, antes mencionadas, el polvo de lúpulo puede contener tanto como 21% en peso o más de ácidos alfa. En cualquier caso, el polvo de lúpulo también contiene típicamente de aproximadamente 6 a aproximadamente 15% en peso de agua.

25 Un aditivo típico de óxido para uso en el presente procedimiento es una mezcla de proporciones iguales de óxido cálcico y óxido de magnesio, en cantidad total de 1-3% en peso del polvo de lúpulo. Se introduce en el mezclador 4, y el contenido del mezclador se mezcla a  
30 fondo e íntimamente, hasta que se obtiene una mezcla uni-

1 forme consistente. Si se desea, también se puede poner  
en el mezclador y mezclar con el polvo de lúpulo y los  
óxidos metálicos una pequeña cantidad, p.ej. 5-15% en pe-  
5 so, de un alcohol inferior, p.ej. metanol, etanol, propa-  
nol o similares. Tras mezclar, la mezcla se introduce por  
el conducto 6 a una prensa 8 de granulación, donde se  
aplica brevemente presión y la mezcla se comprime así a  
tabletas o gránulos. Durante la formación de gránulos se  
10 genera calor, en tal magnitud que se permite elevar la  
temperatura a aproximadamente 75°C durante unos pocos se-  
gundos, antes de retirar los gránulos de la prensa. La  
técnicas generales de granulación recomiendan controlar  
el calor generado durante la granulación. Ese mismo con-  
15 trol, para limitar el deterioro de los constituyentes del  
lúpulo, no es necesario en el procedimiento de la presen-  
te invención.

Si se desea, se puede introducir dióxido de  
carbono como corriente continua desde un cilindro 10 a  
20 presión, a través de una bomba 12 reguladora, a la pren-  
sa 8, para formar una capa protectora de gas por encima  
del troquel de granulación, y una corriente de barrido  
por debajo del troquel de granulación, durante la formación  
de gránulos. Durante la operación de granulación, empieza  
a haber isomerización de los ácidos alfa del polvo de lú-  
25 pulo.

Los gránulos 13 se retiran de la prensa 8  
de granulación sobre la banda continua móvil 14, al en-  
friador 16. La banda móvil puede estar aislada, para per-  
mitir que los gránulos mantengan su temperatura elevada  
30 durante un tiempo suficiente para permitir que la isome-

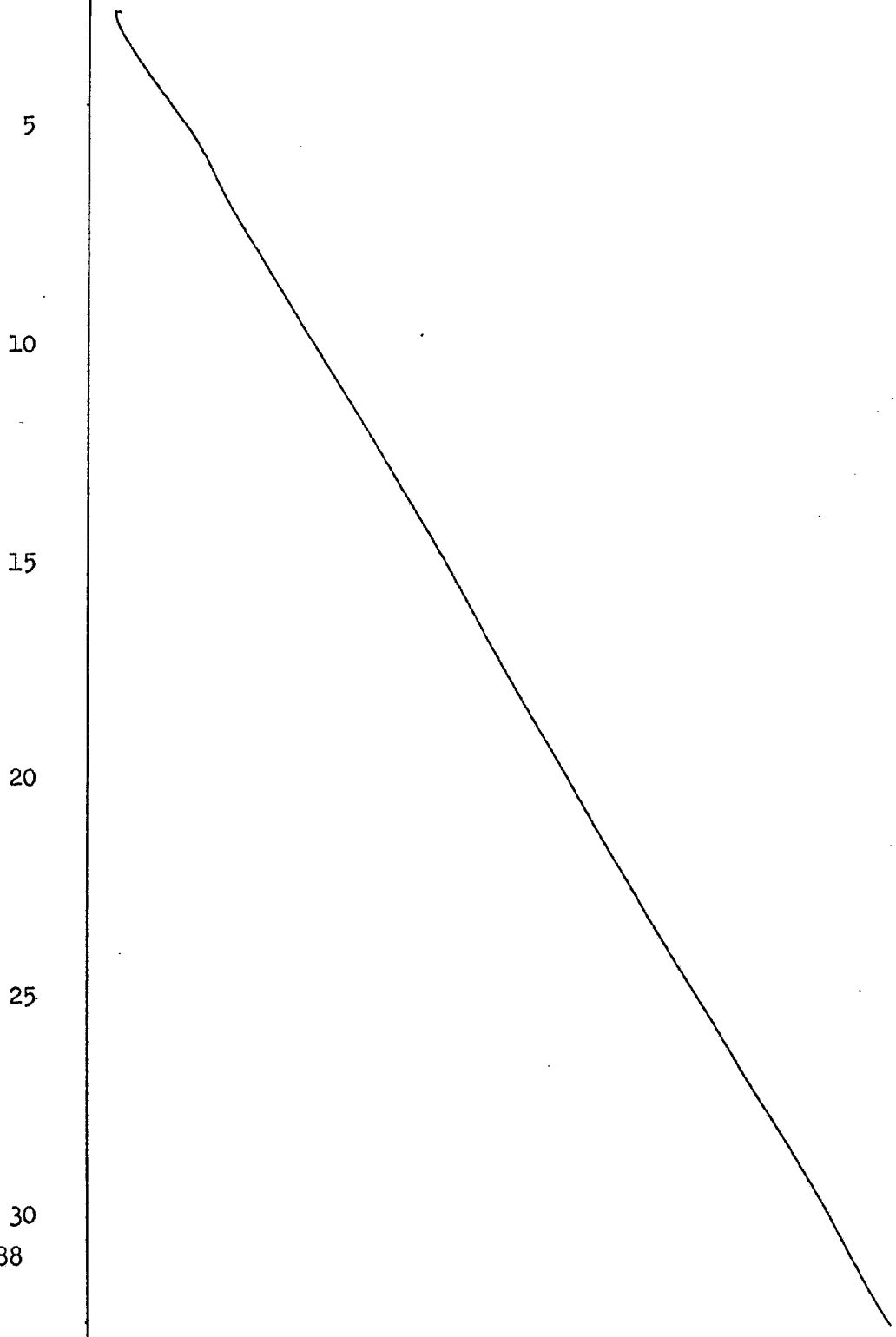
1 - rización continúe hasta completarse. Al elegir las con-  
diciones óptimas del aparato y procedimiento se han de  
considerar variables tales como la temperatura de los  
gránulos, velocidad de pérdida de calor, y velocidad de  
5 movimiento de la banda. Una vez obtenido el grado desea-  
do de reacción, los gránulos se transfieren al enfriador  
16. Los gránulos enfriados emergen del enfriador 16 sobre  
la banda 18 transportadora, y se retiran para envasado.

Mediante este procedimiento, del orden de  
10 80% o más en peso de los ácidos alfa presentes en el pol-  
vo de lúpulo antes del tratamiento se convierten en los  
deseados ácidos iso-alfa, sin pérdidas apreciables de áci-  
dos alfa o ácidos iso-alfa durante el tratamiento.

El método de la presente invención también  
15 se puede efectuar usando otras técnicas de tratamiento  
de lúpulo para cervecería. Por ejemplo, tras formar una  
mezcla íntima de polvo de lúpulo y óxidos de magnesio y/o  
calcio, incluyendo opcionalmente pequeñas cantidades de  
un alcohol, p.ej. metanol, la mezcla se puede calentar  
20 moderadamente, p.ej. hasta una temperatura de aproxima-  
damente 40 a aproximadamente 100°C, mantener a esa tempe-  
ratura durante un breve periodo, p.ej. de aproximadamente  
5 a 60 minutos, mientras tiene lugar la isomerización, y  
enfriar luego a temperatura ambiente.

25 Otras modificaciones y variaciones de la pre-  
sente invención se les ocurrirán a los expertos en la téc-  
nica, a la luz de la anterior descripción. Por tanto, se  
ha de entender que en las realizaciones concretas aquí  
descritas se pueden hacer cambios que están dentro del  
30 ámbito completo pretendido para la invención, según se

1 - define en las reivindicaciones adjuntas.



30088

1

## - 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.- Método para tratar lúpulo que estabiliza contra el deterioro al lúpulo y a los ácidos alfa presentes, comprendiendo dicho método las etapas de: (i) mezclar polvo de lúpulo o concentrado de polvo de lúpulo, con teniendo dicho polvo o concentrado de polvo ácidos alfa, con uno o más óxidos metálicos de un metal divalente adecuado para uso en productos alimenticios, de manera que se ponga en contacto íntimo dicho óxido metálico con los ácidos alfa en condiciones insuficientes para formar solución y (ii) mantener dicha mezcla de polvo de lúpulo o concentrado de polvo de lúpulo y óxido metálico bajo condiciones de reacción adecuadas para permitir que dicho lúpulo y dichos ácidos alfa queden estabilizados, en donde después de la etapa (i) dicha mezcla se confirma opcionalmente en polvo de lúpulo granulado.

15

20

## 2a.- UN METODO DE TRATAR LUPULO.

25

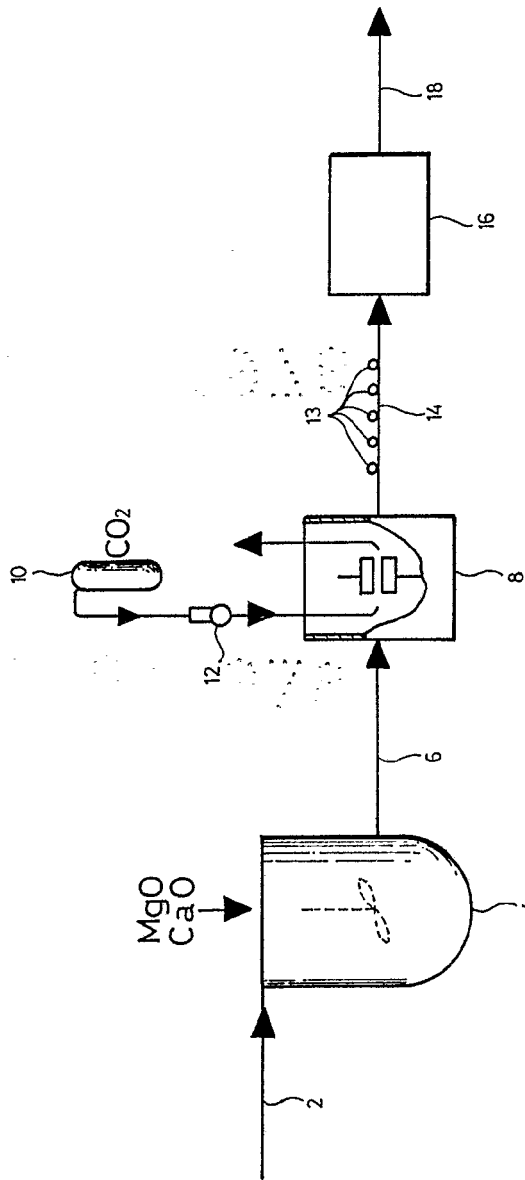
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 24. NOV. 1978

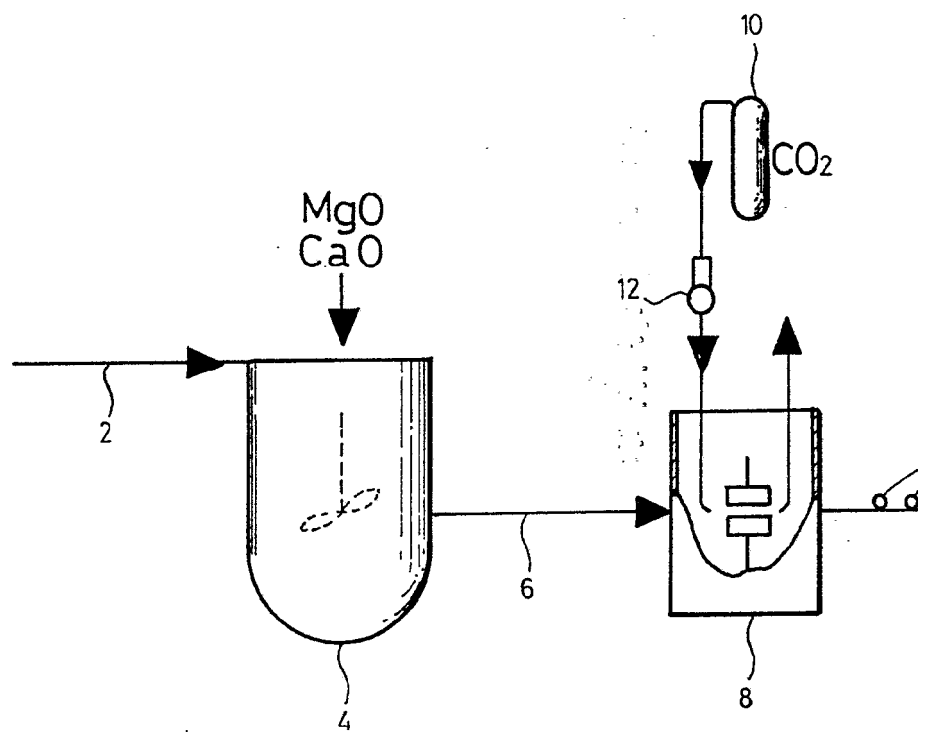
P.A.

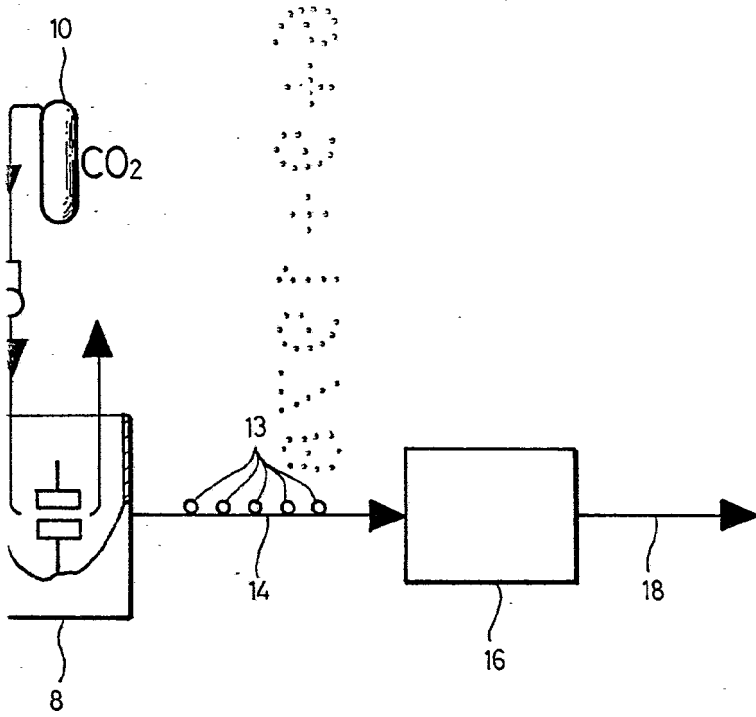
~~Fernando de Elizaburu~~  
~~For Poder~~



Fernando de Elizabur  
Per. Poder

4978





Fernando de Elizauri  
Por Poder