

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 494 295**

51 Int. Cl.:

C12H 1/04 (2006.01)

B01J 20/26 (2006.01)

C12H 1/056 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.06.2008 E 08760390 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.06.2014 EP 2155851**

54 Título: **Uso de un polímero de N-vinilimidazol para mejorar las propiedades determinadoras de valor de soluciones biológicamente fermentadas**

30 Prioridad:

06.06.2007 EP 07109731

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

15.09.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**SCHMID, NIKOLAJ;
SPIKA, GERO y
JARON, MILAN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 494 295 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Uso de un polímero de N-vinilimidazol para mejorar las propiedades determinadoras de valor de soluciones biológicamente fermentadas

5 La solicitud de patente se refiere al uso de un polímero de N-vinilimidazol reticulado así como a un procedimiento para mejorar la estabilidad del sabor de soluciones biológicas fermentadas, tratándose como solución biológicamente fermentada cerveza o bebidas similares a la cerveza, mediante tratamiento con un polímero reticulado a base de un N-vinilimidazol.

Mediante el uso del polímero de N-vinilimidazol reticulado se mejora la estabilidad del sabor de soluciones fermentadas biológicas.

10 El proceso de producción de cerveza esencialmente procede de la siguiente manera: preparación de mosto, fermentación, almacenamiento, filtración, estabilización, envasado. El mosto obtenido por procesos de torrefacción se fermenta en presencia de levaduras de cerveza, lo que va seguido de un almacenamiento durante un periodo de tiempo definido, teniendo lugar una post-fermentación. Después, habitualmente, la cerveza se clarifica a fin de eliminar partículas gruesas, lo que habitualmente va seguido de una estabilización fisicoquímica, en la que se eliminan polifenoles y tanoides así como proteínas. La clarificación puede tener lugar, por ejemplo, por
15 centrifugación, flotación o filtración. Estas técnicas de separación pueden llevarse a cabo de manera individual o sucesiva. La cerveza terminada estabilizada de esta manera, o cerveza al por menor, entonces se suministra al envasado. Para la producción de cervezas y bebidas alcohólicas similares, véase también Römpp Chemielexikon, 9ª edición, vol. 1, pág. 108-111, Georg Thieme Verlag, Stuttgart.

20 La actividad metabólica de levadura, en el transcurso de la fermentación, forma, además de etanol, una pluralidad de sustancias volátiles de aroma intenso. Estos productos secundarios de fermentación son principalmente alcoholes y ésteres.

25 La calidad de soluciones biológicamente fermentadas tales como, por ejemplo, cerveza y bebidas similares a la cerveza se caracteriza por la suma de las propiedades determinadoras de valor. Entre las propiedades determinadoras de valor es posible distinguir la estabilidad del olor, sabor, espumación, estabilidad microbiológica y fisicoquímica de las soluciones biológicamente fermentadas y también su facilidad para tomarse. La facilidad para tomarse designa un atributo de una bebida atractiva para consumo futuro también debido a su sabor típico ("fidelidad a la marca").

30 Estas propiedades determinadoras de valor no deben cambiar adversamente durante el almacenamiento y el transporte. Sin embargo, debido a varios parámetros, las propiedades varían durante el almacenamiento. Estas incluyen, por ejemplo, cambios autoxidativos, entrada de energía por luz o transporte y también la proporción de ciertos componentes presentes después de la fermentación, tales como, por ejemplo, ácidos grasos, azúcares o aminoácidos.

35 Para la clarificación física de la cerveza, con frecuencia se hace uso de minerales tales como diatomita, perlita o bentonita. Para eliminar polifenoles, se puede hacer uso de, por ejemplo, polivinilpirrolidona reticulada. Para eliminar proteínas, también se hace uso de sílice. También es conocido combinar el paso de filtración con el paso de estabilización al usar agentes auxiliares de filtración que simultáneamente hacen posible la separación mecánica de células de levadura y una estabilización.

40 En el documento EP-A 88964 se describe un procedimiento para producir polímeros insolubles en agua y que apenas se pueden hinchar de N-vinilheterociclos básicos que se pueden usar para producir complejos con metales de transición.

De acuerdo con el documento EP-A 4 38 713, se hace uso de polímero a base de vinilheterociclos básicos para eliminar metales pesados del vino y bebidas similares al vino. Los polímeros podrán regenerarse después del tratamiento con ácidos minerales diluidos.

45 En el documento EP-A 781 787 se describe el uso de polímeros insolubles en agua que sólo pueden hincharse ligeramente de N-vinilheterociclos básicos para producir complejos con iones de metal pesado. Los complejos con iones de metal pesado servirán para eliminar compuestos de sulfuro del vino y bebidas similares al vino.

50 Por el documento EP-A 642 521 se conoce eliminar iones de aluminio de bebidas tales como cerveza, vino, bebidas similares al vino y zumo de frutas. Sin embargo, el tratamiento de cerveza descrito en la presente se refiere a una cerveza al por menor terminada que ya se había sometido a una estabilización fisicoquímica. El tratamiento descrito en este documento no influyó en el aroma típico.

El documento DE 43 28 669 A1 da a conocer un procedimiento para la eliminación de iones aluminio de bebidas. Se trata una cerveza comercializable, en la que se han concluido ya todos los procesos para la formación de aroma.

El documento WO 2004/045571 A da a conocer el uso de polímeros que contienen grupos amina básicos en formulaciones cosméticas, dermatológicas o farmacéuticas. Se describe el uso general de polímeros de Divergan® como agentes auxiliares de filtración para cerveza, vino o zumos de frutas.

5 Por lo tanto, la invención se basaba en el objetivo de desarrollar un procedimiento mejorado para mejorar las propiedades determinadoras de valor, en particular el perfil de aroma, de cerveza y bebidas similares a la cerveza. Era el objetivo fue especialmente asegurar desde el inicio un perfil de aroma mejorado.

10 Este objetivo se consigue mediante un procedimiento para mejorar la estabilidad del sabor de soluciones biológicas fermentadas, tratándose como solución biológicamente fermentada cerveza o bebidas similares a la cerveza, que se caracteriza porque se trata la solución biológicamente fermentada después de la fermentación en un instante en el que aún tiene lugar la formación de aroma, por 100 litros con 1 a 3000 g de un polímero de 50-99,5 % en peso de N-vinilimidazol y del 0 al 49,5 % en peso de otro monómero copolimerizable incorporado por polimerización y se produce con exclusión de oxígeno y de iniciadores de polimerización así como en presencia del 0,5 al 10 % en peso, con respecto a los monómeros, de un agente reticulante.

También es objetivo de la invención el uso de un polímero de N-vinilimidazol para mejorar la estabilidad del sabor.

15 Los líquidos biológicamente fermentados son, de acuerdo con la invención, en particular cerveza y bebidas similares a la cerveza. Como producto de cerveza se denomina un producto intermedio de cerveza que no sea una cerveza acabada o cerveza al por menor. El producto de cerveza todavía no ha sido suministrado para su clarificación o estabilización fisicoquímica.

20 En el tratamiento de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención, un material no filtrado se puede tratar directamente después de la fermentación y post-fermentación, es decir antes de que procedan la clarificación y/o estabilización fisicoquímica. También puede ser aconsejable usar el polímero que va a usarse de acuerdo con la invención en los pasos de producción conectados aguas arriba tales como tratamiento de agua, maceración, producción de mosto o fermentación. De acuerdo con otra forma de realización, el tratamiento puede proceder junto con el primer paso de filtración después de la fermentación y post-fermentación.

25 La cantidad de polímero usado asciende a de 1 a 3000, preferentemente de 50 a 200, en particular preferentemente 40 a 80 g, por 100 l.

El polímero de N-vinilimidazol se puede agregar como sólido o agregarse en forma de una suspensión acuosa. El contenido de sólidos de la suspensión puede ascender a del 1 al 30% en peso, en particular del 5 al 10% en peso.

30 La producción de los polímeros de N-vinilo usados de acuerdo con la invención es en sí conocida y se describe extensamente en los documentos EP-A 88964, EP-A 438713 y EP-A 642521 y la descripción de dichas publicaciones se incorpora explícitamente a la presente por referencia.

Preferentemente, el polímero de N-vinilo usado contiene del 70 al 99,5% en peso de N-vinilimidazol, del 0 al 29,5% en peso del monómero copolimerizable y del 0,5 al 10% en peso del agente reticulante.

35 Además, se da preferencia a copolímeros del 50 al 99,5% en peso de N-vinilimidazol y N-vinilpirrolidona como comonómeros. Como agente reticulante se tiene en cuenta preferentemente N,N'-divinilimidazolidin-2-ona.

Se da muy particular preferencia a un polímero del 90% en peso de N-vinilimidazol, 7% en peso de N-vinilpirrolidona y 3% en peso de N,N'-divinilimidazolidin-2-ona.

Los datos en % en peso se refieren a este respecto a la cantidad total de monómeros y agentes reticulantes.

40 Los polímeros de N-vinilo usados de acuerdo con la invención en parte están comercialmente disponibles, por ejemplo, como Divergan® HM de la empresa BASF.

En términos de procesamiento, el tratamiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo como una filtración. El polímero puede usarse, por ejemplo, como en la solicitud de patente DE 19547761 A1 como material a granel para filtración de pre-recubrimiento. El vinilheterociclo polimerizado se puede usar tanto en lo que es denominado una capa de pre-recubrimiento o medida continuamente en filtración de pre-recubrimiento.

45 Además, es posible incorporar el polímero en distintas formas en una matriz, por ejemplo, en velas de filtro, módulos de filtro, hojas de filtro, membranas o columnas de intercambio de iones.

50 La matriz antes descrita puede comprender los siguientes materiales: polímeros sintéticos tales como polietileno, polipropileno, polibutileno, poliamida, poliestireno, polietersulfonas o poliésteres, celulosas, materiales inorgánicos tales como diatomita, perlita, asbesto, vidrio, óxidos de aluminio, óxidos de silicona, carbón activado y/o arena, o resinas.

Cuando se incorpora en una matriz, la relación cuantitativa de polímero de N-vinilimidazol con respecto a materiales de matriz es habitualmente de 1:10 a 1:1.

Los productos de cerveza brutos tratados de acuerdo con la invención se valoran con respecto a su estabilidad de sabor.

Para evaluar la estabilidad de sabor, en principio se pueden diferenciar dos métodos:

- 5 1. La evaluación analítica por medio de cromatografía de gas, HPLC y ESR, y
2. La evaluación sensorial por distintos esquemas de degustación tales como, por ejemplo, degustación según DLG o según Eichhorn.

Los siguientes métodos analíticos pueden usarse en la medición de estabilidad de sabor:

- 10 1. Alcoholes alifáticos superiores y ésteres volátiles
2. Compuestos aromáticos de cerveza (alcoholes, ésteres, ácidos)
3. Indicadores de envejecimiento (indicadores de calor, indicadores de oxígeno, componentes de envejecimiento)
4. Índice de estabilidad
5. Degustación según DLG
6. Degustación según Eichhorn

- 15 Además, la estabilidad fisicoquímica se puede estudiar por determinación del contenido de tanoides, proteínas y polifenoles totales.

Por medio del uso de acuerdo con la invención de un polímero de N-vinilimidazol es posible, de manera sencilla, lograr una estabilización del producto fermentado bruto, lo que significa que después en almacenamiento y transporte del producto al por menor acabado se suprime la formación de sustancias de envejecimiento. En 20
 contraste con los procesos descritos en el estado de la técnica, que sólo son buscados para clarificación o post-tratamiento de una bebida terminada, es decir en un momento que la formación de aroma está esencialmente completa, el procedimiento de acuerdo con la invención interviene en el momento en que, debido a la composición química altamente compleja y las levaduras todavía presentes, todavía está ocurriendo la formación de aroma. Por 25
 la adsorción de iones de metal pesado tales como cobre o hierro, o de iones de aluminio en el material no filtrado, el perfil de aroma puede ser influenciado. Por la adsorción de componentes fenólicos tales como, por ejemplo, ácido 3,4-dihidroxicinámico, estos compuestos pueden ser extraídos de una conversión por reacciones enzimáticas y así el perfil de aroma es benéficamente afectado. El procedimiento de acuerdo con la invención no reemplaza después la filtración por medio de un auxiliar de filtro para eliminar partículas relativamente ásperas o residuos celulares y tampoco reemplaza la estabilización con, por ejemplo, sílice, polivinilpirrolidonas reticuladas y sustancias similares. 30
 De acuerdo con la invención, en particular, no es influenciada la formación de las sustancias de aroma y la composición química importante para la estabilidad en el envejecimiento con respecto a los indicadores de envejecimiento típicos.

Fue sorprendente para el experto que con un tratamiento directamente después de la fermentación, posteriormente también puede obtenerse una estabilidad mayor del producto acabado con respecto a las propiedades 35
 determinadoras de valor.

Ejemplos

Las instrucciones de prueba mencionadas en los siguientes ejemplos se refieren a las instrucciones de análisis disponibles libremente a solicitud del T TU München, Lehrstuhl für Technologie der Brauerei I, Weihenstephan, que también corresponden a las instrucciones de la Comisión Central Europea de Análisis Cerveceros MEBAK.

- 40 El tratamiento se realizó en una planta piloto industrial. Se trataron 50 l de un material no tratado de cerveza del tipo de cerveza Plisner. A este respecto se dosificaron 20 g, 40 g u 80 g de Divergan HM por 100 l de material no filtrado con diatomita (Becogur®).

Evaluación analítica

- 45 Determinación de indicadores de envejecimiento
 Método de prueba N° GC007/96
 Véase la tabla 1 para resultados
 Alcoholes alifáticos superiores y ésteres volátiles
 Método de prueba N° GC008/96
 Véase la tabla 2 para resultados
- 50 Evaluación sensorial
 Degustación según DLG

El esquema de degustación de DLG evalúa las cervezas en una escala de cinco puntos, significando 5 puro y sin mal sabor. Es aconsejable realizar la evaluación en pasos de 0,5 puntos

Degustación de envejecimiento según Eichhorn

Eichhorn sugirió un esquema de degustación de sabor para la evaluación sensorial de cervezas envejecidas. En este esquema, sólo se evalúa la frescura o grado de envejecimiento de una cerveza. Los criterios se basan en este caso en los del esquema de DLG, en donde sólo se califican el olor, sabor y la calidad del amargor. Como una escala para evaluar el sabor de envejecimiento, se otorgan notas entre 1 y 4. A este respecto la nota 1 representa absolutamente fresco y 4 representa extremadamente envejecido. Además, los clasificadores evalúan la aceptación en porcentaje. Por ejemplo, una aceptación del 20% significa que sólo cada 5º clasificador aceptaría esta cerveza. Con anterioridad, es esencial entrenar al panel probador de sabor para el sabor de envejecimiento.

- 5 Para la predicción de la estabilidad de sabor, las cervezas son envejecidas a la fuerza. Las muestras para esto son agitadas durante 24 horas a fin de simular el trayecto de distribución y después almacenar durante 4 días a 40 °C en la oscuridad. La degustación procede como fresca en comparación con la forzada. Para la evaluación sensorial de estabilidad de sabor, la degustación se realiza según el esquema de 5 puntos de DLG y además del estado de envejecimiento como se describe por Eichhorn se califica usando una escala de 4 puntos. Alternativamente al envejecimiento forzado, pueden y deben degustarse cervezas almacenadas de manera natural (muestras devueltas) regularmente para determinar su envejecimiento.
- 10
- 15

Los resultados de degustación según DLG y de la degustación de envejecimiento están representados en la siguiente tabla

Degustación según DLG:

Valoración en pasos de medio punto de 1 a 5
Indique por favor la impresión sobre el aroma

20

Nº	Muestra	Olor		Bebida		Riqueza de sabor	Frescura	Amargor
A	A fresco	4,0		4,5		4,0	4,0	4,0
B	A forzado	3,0		3,0		4,0	4,0	3,5
C	B fresco	4,0		4,0		4,0	4,0	4,0
D	B forzado	2,5		2,5		3,5	4,0	3,5

Tabla: Degustación según DLG y degustación del envejecimiento según Eichhorn

1 = fresco						La aceptación se refiere sólo al envejecimiento de la bebida I								
2 = ligeramente envejecido														
3 = fuertemente envejecido														
4 = extremadamente envejecido														
Nº	Muestra	Olor		Bebida		Amargor		Aceptación [%]						
								100	80	60	40	20	0	
A	A fresco	1,0		1,0		1,0	X							
B	A forzado	2,0		2,5		2,0			X					
C	B fresco	1,0		1,0		1,0	X							
D	B forzado	3,0		3,0		2,5							X	

Tabla 1: Indicadores de envejecimiento

	20 g/hi		40 g/hi		80 g/hi		Filtrado Becogur forzado	Filtrado Eisengur forzado	Material no filtrado reciente
	fresco	forzado	fresco	forzado	fresco	forzado			
3-Metilbutanal	6,7	13	7,2	10	6,4	9,0	8,7	10	5,9
2-Furfural	3,1	55	trazas	36	trazas	24	122	113	trazas
Metilfurfural	3,9	5,3	4,1	5,3	4,1	5,7	5,4	5,2	4,2
Benzaldehído	1,0	1,1	trazas	1,2	0,7	0,7	1,8	1,4	trazas
2-Feniletanal	5,0	9,5	4,0	6,2	3,5	6,2	10	10	4,4
Éster dietílico del ácido succínico	0,7	1,0	trazas	1,8	trazas	1,2	2,2	1,9	1,0
Éster etílico del ácido nicotínico	6,1	11	4,2	11	4,9	12	9,9	8,7	4,3
Éster etílico del ácido fenilacético	0,8	0,8	trazas	1,1	0,8	0,9	1,1	0,9	0,7
2-Acetilfurano	1,2	4,7	trazas	5,3	trazas	3,5	10	8,8	trazas
2-Propionilfurano	trazas	trazas	trazas	trazas	trazas	trazas	trazas	trazas	trazas
AGamma-Nonalactona	21	25	22	26	20	22	27	23	23
Σ Indicadores de calor	24	80	22	62	20	47	149	136	23
Σ Indicadores de oxígeno	13	23	11	18	11	16	20	21	10
Σ Componentes de envejecimiento	43	115	37	93	36	74	189	174	39

Tabla 2: Alcoholes alifáticos superiores y ésteres fácilmente volátiles

Concentraciones en mg/l	Filtrado 20 g	Filtrado 40 g	Filtrado 80 g	Material no filtrado
Acetaldehído	5,0	5,3	4,7	4,1
Propanol-1	6,4	6,1	5,9	6,0
Acetato de etilo	16	21	18	17
2-metilpropanol	6,1	5,8	5,6	5,6
3-metilbutanol	22	21	30	29
2-metilbutanol	4,5	4,3	8,2	8,0
Acetato de 2-metilpropilo	n.d.	trazas	n.d.	n.d.
Éster etílico del ácido butírico	0,1	0,1	0,1	0,1
Acetato de 3-metilbutilo	1,2	1,4	1,2	1,2
Acetato de 2-metilbutilo	0,1	0,1	0,1	0,1
Éster etílico del ácido hexanoico	0,1	0,2	0,1	0,1

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para mejorar la estabilidad del sabor de soluciones biológicas fermentadas, tratándose como solución biológicamente fermentada de cerveza o bebidas similares a la cerveza, **caracterizado por que** se trata la solución biológicamente fermentada después de la fermentación en un instante en el que aún tiene lugar la formación de aroma, cada 100 litros con 1 a 3000 g de un polímero, que contiene el 50-99,5 % en peso de N-vinilimidazol y del 0 al 49,5 % en peso de otro monómero copolimerizable incorporado por polimerización y se produce con exclusión de oxígeno y de iniciadores de polimerización así como en presencia del 0,5 al 10 % en peso, con respecto a los monómeros, de un agente reticulante.
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** se usa un polímero, que como comonómero contiene exclusivamente N-vinilpirrolidona o N-vinilcaprolactama o una mezcla de ambas incorporadas por polimerización.
- 15 3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** se usa un polímero, que como agente reticulante contiene N,N'-diviniletilenurea incorporada por polimerización.
- 15 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** se usa un polímero, que se produce en presencia de un agente de reducción.
- 5 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** se usa un polímero, que se ha producido en presencia de agua a de 30 a 150 °C.
- 20 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** se usa un polímero, que se ha producido sin disolvente a de 100 a 200 °C.
- 20 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** la solución biológicamente fermentada representa un material no filtrado.
- 25 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** el polímero usado es constituyente de un procedimiento de filtración dinámico o estático.
- 25 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** el polímero usado se usa también en los procesos de producción conectados aguas arriba de tratamiento de agua, maceración, tratamiento de condimentación y fermentación.
- 30 10. Uso de un polímero, que contiene el 50-99,5 % en peso de N-vinilimidazol y del 0 al 49,5 % en peso de otro monómero copolimerizable incorporado por polimerización y se produce con exclusión de oxígeno y de iniciadores de polimerización así como en presencia del 0,5 al 10 % en peso, con respecto a los monómeros, de un agente reticulante, para mejorar la estabilidad del sabor de soluciones fermentadas, tratándose como solución biológicamente fermentada de cerveza o bebidas similares a la cerveza y llevándose a cabo el tratamiento en un instante en el que aún tiene lugar la formación de aroma.