CH 661 938 A5

(19) SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH 661 938 A5

(51) Int. Cl.[4]: C 12 H 1/04
A 23 L 2/30
B 01 J 20/26
B 01 J 20/28

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTSCHRIFT A5

(21) Gesuchsnummer: 4909/84

(22) Anmeldungsdatum: 12.10.1984

(24) Patent erteilt: 31.08.1987

(45) Patentschrift veröffentlicht: 31.08.1987

(73) Inhaber:
Vysoka skola chemicko-technologicka, Prag 10 (CS)

(72) Erfinder:
Basarova, Gabriela, Prof., Prag (CS)
Kubanek, Vladimir, Prof., Prag (CS)
Veruovic, Budimir, Prag (CS)
Kralicek, Jaroslav, Prof., Prag 6 (CS)
Skach, Josef, Prag (CS)
Cimburek, Zdenek, Kralupy nad Vltavou (CS)

(74) Vertreter:
Patentanwalts-Bureau Isler AG, Zürich

(54) Sorbens zur Stabilisierung kolloidaler und organoleptischer Eigenschaften von organische Komponenten enthaltenden Getränken und ein Verfahren zur Herstellung desselben.

(57) Das Sorbens zur Stabilisierung kolloidaler und organoleptischer Eigenschaften von organische Komponenten enthaltenden Getränken, insbesondere Bier, Wein, Spirituosen und Obstgetränke bildet ein Block-Kopolymerisat auf Basis von Polyäthylenoxid und Poly-6-kaprolaktam in poröser Pulverform, mit einem Gehalt von 1 bis 40 Gewichtsprozent Polyäthylenoxideinheiten, mit einer spezifischen Oberfläche von 0,1 bis 80 m^2/g, einem mittleren Porenradius, vorzugsweise von 1 bis 600 nm, einem Porenvolumen von 0,1 bis 2,5 ml/g und einer Porosität von 1 bis 60 %.

Zur Herstellung dieses Sorbens wird das Block-Kopolymerisat zunächst in einem Schmelzlösungsmittel gelöst, diese Lösung erstarren gelassen und aus dieser Komposition das Schmelzlösungsmittel extrahiert, beispielsweise mit Wasser.

PATENTANSPRÜCHE

1. Sorbens zur Stabilisierung kolloidaler und organoleptischer Eigenschaften von organischen Komponenten enthaltenden Getränken, insbesondere Bier, Wein, Spirituosen und Obstgetränken, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Block-Kopolymerisat auf Basis von Polyäthylenoxid und Poly-6-kaprolaktom in poröser Pulverform bildet, mit einem Gehalt von 1 bis 40 Gewichtsprozent Polyäthylenoxid-Einheiten, einer spezifischen Oberfläche von 0,1 bis 80 m^2/g, einem Porenvolumen von 0,1 bis 2,5 ml/g und einer Porosität von 1 bis 60%.

2. Sorbens nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es einen mittleren Porenradius von 1 bis 600 nm aufweist.

3. Verfahren zur Herstellung von dem Sorbens nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man das Block-Kopolymerisat zunächst in einem Schmelzlösungsmittel löst, diese Lösung erstarren lässt und aus dieser Komposition das Schmelzlösungsmittel extrahiert.

4. Verfahren nach Patentanspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Schmelzlösung mit Wasser extrahiert.

Die Erfindung betrifft ein Sorbens zur Stabilisierung kolloidaler und organoleptischer Eigenschaften von Getränken, welche organische Stoffe enthalten, die die Bildung von Trübungen und Sedimenten, insbesondere in Bier, Wein, Spirituosen und Obstgetränken verursachen, sowie ein Verfahren zur Herstellung dieses Sorbens.

Eine der grundlegenden Anforderungen bei Getränken stellt ihre Klarheit und organoleptische Stabilität während der ganzen erforderlichen Zeit dar, d.h. von der Zeit der Herstellung bis zur Zeit des Verbrauches des Getränkes; das Bier verliert beispielsweise sein ursprüngliches Aussehen, d.h. die Klarheit, bzw. die optische Reinheit dadurch, dass darin Trübungen zu erscheinen beginnen, die durch Ausscheidung von kolloidalen Stoffen verursacht werden; es ist nicht stabil, verdirbt und ist nicht zu gebrauchen. Bei diesem Prozess handelt es sich gewöhnlich nicht nur um eine Änderung des Aussehens des Getränks, sondern auch um Entwertung seiner organoleptischen, bzw. Geschmackseigenschaften. Der Verbraucher bewertet das Getränk in der Regel bereits beim Einkauf so, dass er visuell dessen optische Reinheit, bzw. Klarheit kontrolliert. Die optische Reinheit des Getränkes wird also als eine seiner wichtigen Eigenschaften betrachtet. Ein trübes Getränk ist für den Verbraucher nicht annehmbar. Aus diesen Gründen ist es wichtig, dass bei dem Getränk diese Eigenschaft, d.h. die Klarheit, bis zur Zeit des Verbrauches, d.h. während der Garantiezeit, erhalten bleibt.

Eine Reihe von Getränken, wie Bier, Wein, Spirituosen und Obstgetränke, enthalten mehr oder weniger, je nach der Sorte, eine gewisse Menge von Stoffen, gewöhnlich vom kolloidalen Charakter, wie Polyphenole, Polysaccharide, Polypeptide u. ähnl., welche einer Reihe von Reaktionen unter Bildung von unlöslichen Komponenten unterliegen, die sich in Form von Trübungen oder Sedimenten bemerkbar machen. Die Bildung dieser Trübungen, bzw. der Verlauf dieser Reaktionen, welche ihre Bildung verursachen, wird beschleunigt durch die Gegenwart von Sauerstoff und einigen Metallionen, durch Wärme, Licht und andere Einflüsse, welchen das Getränk im Abschluss der Herstellung und während der Lagerung des fertigen Erzeugnisses ausgesetzt ist. Aus den angeführten Gründen ist es sehr schwierig sicherzustellen, dass bei dem fertigen Getränk solche Bedingungen erhalten, bzw. garantiert werden, bei welchen die genannten Reaktionen nicht verliefen, insbesondere beim Transport, bei der Lagerung und schliesslich auch beim Verkauf.

Die Eliminierung der Bildung der Trübungen im Getränk, bzw. die Unterdrückung des Verlaufes der erwähnten Reaktionen wird bis jetzt prinzipiell auf zweierlei Weise durchgeführt. Die erste Weise liegt in der Aufbewahrung des Getränkes unter derartigen Bedingungen, unter welchen der Verlauf von Reaktionen, welche die Bildung von Trübungen und Sedimenten verursachen, unterdrückt wurde. Vom praktischen Standpunkt aus ist diese Weise nur ungenügend wirksam. Die zweite Weise liegt darin, dass bei der Herstellung des Getränkes der Stoff oder die Stoffe beseitigt werden, welche diese Trübungen verursachen, ohne die organoleptischen und anderen erforderlichen Eigenschaften des Getränkes, wie beispielsweise Farbe, Schaum u. ähnl., zu beschädigen. Zur Realisierung des zweiten Verfahrens zur kolloidalen Stabilisierung der Getränke existieren gegenwärtig eine Reihe von Stabilisierungsmitteln. Die Stabilisierungsmittel sind gewöhnlich pulverförmige organische oder anorganische Stoffe mit poröser Struktur, welche im Getränk überhaupt nicht löslich sind. Der Wirkungsmechanismus dieser Mittel liegt darin, dass sie beim Kontakt mit dem Getränk diejenigen Stoffe aufnehmen, bzw. adsorbieren, welche später Trübungen und Sedimente verursachen, aber während des Herstellungsprozesses im Getränk löslich sind; sie sind zugleich keine Grundträger seiner erwünschten Eigenschaften. Wirksame Stabilisatoren gegen kolloidale Trübungen von Getränken sind Mittel auf Basis von Polymerisaten oder Kopolymerisaten in pulveriger poröser Form, beispielsweise vernetztes Polyvinylpyrrolidon mit einer Sorptionsaktivität für Polyphenolstoffe. Oft benutzte anorganische Stabilisatoren von Getränken sind silikathaltige Xero- und Hydrogele, Bentonite, verschiedene Sorten von Erden u. ähnl., welche überwiegend stickstoffhaltige Trübungen bildende Verbindungen adsorbieren. Den Nachteil der anorganischen Stabilisatoren, bzw. Sorbentien, stellt ihre geringe Wirksamkeit dar, infolgedessen ist es notwendig, mit einer grösseren Menge dieser Sorbentien zu arbeiten. Einige davon verursachen eine sensorische Veränderung des Getränkes dadurch, dass es einen für das eingesetzte Mittel charakteristischen Beigeschmack bekommt oder dadurch, dass beispielsweise die Farbe, das Schäumen u. ähnl., auffallend verschlechtert wird.

Die genannten Nachteile beseitigt gemäss der Erfindung ein Sorbens auf Basis eines Block-Kopolymerisats aus Polyäthylenoxid und Poly-6-kaprolaktam, mit einer spezifischen Oberfläche von 0,1 bis 80 m^2/g. Der Gehalt an Polyäthylenoxideinheiten, bzw. -blöcken, in dem als Ausgangsmaterial dienenden Kopolymerisat zur Herstellung des Sorbens gemäss der Erfindung, bewegt sich von 1 bis 40 Gew.-%. Der mittlere Porenradius beträgt vorzugsweise 1 bis 660 nm, das Porenvolumen 0,1 bis 2,5 ml/g und die Porosität 1 bis 60% Das Block-Kopolymerisat aus Polyäthylenoxid-Polykaprolaktam wird durch aktivierte Anionenpolymerisation des 6-Kaprolaktams in Gegenwart von α, ω -Diaminopolyäthylenoxid mit einem Molekulargewicht von 100 bis 10 000, bei einer Temperatur von 140 bis 240 °C hergestellt.

Das Block-Kopolymerisat wird in einem Schmelzlösungsmittel gelöst, die Lösung lässt man erstarren und aus der erstarrten Masse wird das Schmelzlösungsmittel extrahiert, beispielsweise mit Wasser.

Der Beitrag der vorliegenden Erfindung liegt in einer höheren Wirksamkeit des Stabilisierungsprozesses. Das erfindungsgemässe Sorbens ist auch vom ökonomischen Standpunkt aus vorteilhaft, denn die Komponenten desselben stellen billige und leicht zugängliche Rohstoffe dar.

Das pulverförmige polymere Sorbens für die kolloidale Stabilisierung von Getränken enthält dank dem Herstellungsverfahren keine unerwünschten Komponenten, wie Monomeren- und Katalysatorenreste u. ähnl., welche einen

negativen Einfluss auf die im Getränk enthaltenen Stoffe ausüben könnten, oder Komponenten, welche sich darin lösen könnten.

Die Gehaltsverminderung von Polyphenolstoffen im Getränk, d.h. von solchen Stoffen, welche üblicherweise die Bildung einer Trübung verursachen, richtet sich nach der Menge des pulverförmigen Sorbens und hängt auch von seinen Textureigenschaften und von der Zusammensetzung des Block-Kopolymerisats ab, aus dem das Sorbens gemäss der vorliegenden Erfindung hergestellt wurde. Die erforderliche Menge des polymeren Sorbens hängt ferner von der Sorte des Getränkes ab und beträgt 5 bis 200 g/100 Liter Getränk. Die Dauer des Kontaktes des polymeren Stabilisators ist von der Applikationsart und von der Sorte des stabilisierten Getränkes abhängig.

Durch Anwendung des erfindungsgemässen Sorbens wird gegenüber dem bekannten Stand eine wesentliche Steigerung der Stabilisierungswirkung erzielt, wie aus den nachstehenden Beispielen ersichtlich ist.

Beispiel 1

Das benutzte pulverförmige poröse polymere Sorbens, mit einem Gehalt von 1 Gew.-% Polyäthylenoxideinheiten, wurde aus einem Block-Kopolymerisat aus Polyäthylenoxid und Poly-6-kaprolaktam hergestellt, und zwar durch Auflösen desselben in 6-Kaprolaktam und nach Erstarren der Lösung durch Extraktion der Komposition mit Wasser, wonach das erhaltene Pulver gewaschen und getrocknet wurde. Das auf diese Weise hergestellte Sorbens hatte eine spezifische Oberfläche von 1,9 m^2/g, eine Porosität von 18%, einen mittleren Porenradius von 238 nm und ein Porenvolumen von 0,203 ml/g. Dieses Sorbens wurde in einer Menge von 0,5 g unter ständigem Rühren mit 1 Liter Apfelsaft 30 Minuten lang bei Zimmertemperatur in Kontakt gebracht. Nach Abtrennen des Stabilisators wurde im Filtrat die Abnahme von Polyphenolstoffen gegenüber dem ursprünglichen Stand um 17 Gew.-% und von Anthozyanogenen um 28 Gew.-% bestimmt.

Beispiel 2

Zur Sorption von Polyphenolstoffen wurde ein pulverförmiges polymeres Sorbens benutzt, hergestellt aus einem Block-Kopolymerisat aus Polyäthylenoxid und Poly-6-kaprolaktam, mit einem Gehalt von 5 Gew.-% Polyäthylenoxideinheiten, einer spezifischen Oberfläche von 2,52 m^2/g, einer Porösität von 29%, einem mittleren Porenradius von 349 nm und einem Porenvolumen von 0,372 ml/g. Dieses Sorbens wurde in einer Menge von 0,5 g unter ständigem Rühren mit 1 Liter 12%iges helles Bier 30 Minuten lang bei Zimmertemperatur in Kontakt gebracht. Nach Abtrennen des Sorbens wurde in dem klaren Bier die Abnahme von Polyphenolstoffen gegenüber dem ursprünglichen Stand um 26,0 Gew.-% und von Anthozyanogenen um 42,48 Gew.-% bestimmt.

Beispiel 3

Zur Sorption wurde 1,0 g pulverförmiges polymeres Sorbens verwendet, hergestellt auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise aus einem Block-Kopolymerisat aus Polyäthylenoxid und Poly-6-kaprolaktam, mit einem Gehalt von 10 Gew.-% Polyäthylenoxideinheiten, einer Porosität von 39,2%, einem mittleren Porenradius von 388 nm und einem Porenvolumen von 0,564 ml/g. Dieses Sorbens wurde mit 1 Liter 12%iges helles Bier 30 Minuten lang bei Zimmertemperatur in Kontakt gebracht. Nach Abtrennen des Sorbens wurde in dem klaren Bier die Abnahme von Polyphenolstoffen gegenüber dem ursprünglichen Stand um 31,35 Gew.-% und von Anthozyanogenen um 47,79 Gew.-% bestimmt.

Beispiel 4

Zur Sorption von Polyphenolstoffen im Wein wurden 0,5 g Sorbens verwendet, hergestellt auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise aus einem Block-Kopolymerisat mit einem Gehalt an Polyäthylenoxideinheiten von 15 Gew.-% mit einer spezifischen Oberfläche von 3,0 m^2/g, einem Porenvolumen von 0,645 ml/g, einer Porosität von 42,6% und mit einem mittleren Porenradius von 430 nm. Das Sorbens wurde 30 Minuten lang in 1 Liter Weisswein bei Zimmertemperatur gerührt. Nach Abtrennen des Sorbens wurde in dem klaren Wein die Abnahme von Polyphenolstoffen gegenüber dem ursprünglichen Stand um 40,70 Gew.-% und von Anthozyanogenen um 40,19 Gew.-% bestimmt.

Beispiel 5

Ein Sorbens, hergestellt auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise aus einem Block-Kopolymerisat mit einem Gehalt von 20 Gew.-% Polyäthylenoxideinheiten, mit einer spezifischen Oberfläche von 2,9 m^2/g, einem Porenvolumen von 0,632 ml/g, einer Porosität von 39,5% und mit einem mittleren Porenradius von 388 nm, wurde in einer Menge von 0,5 g in 1 Liter Kräuterlikör mit einem Äthanolgehalt von 38 Gew.-% 30 Minuten lang bei Zimmertemperatur gerührt. Nach Abtrennen des Sorbens wurde in dem klaren Likör der Gehalt, bzw. die Abnahme von Polyphenolstoffen gegenüber dem ursprünglichen Stand um 30,70 Gew.-% und von Anthozyanogenen um 38,60 Gew.-% bestimmt.