

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : A23L 2/44, 3/3463, A23F 3/14		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/09774 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. April 1996 (04.04.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/03599 (22) Internationales Anmeldedatum: 13. September 1995 (13.09.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 34 314.0 26. September 1994 (26.09.94) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): EXNER, Otto [DE/DE]; Zieglerstrasse 51, D-40876 Ratingen (DE). KUGLER, Martin [DE/DE]; Am Kloster 47, D-42799 Leichlingen (DE). HOFFMANN, Manfred [DE/DE]; Ingerstrasse 24, D-47918 Tönisvorst (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).			(81) Bestimmungsstaaten: AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, LK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: PRESERVATIVE (54) Bezeichnung: KONSERVIERUNGSMITTEL (57) Abstract A preservative is disclosed containing dimethyl dicarbonate, potassium sorbate and/or sodium benzoate, and ascorbic acid. (57) Zusammenfassung Konservierungsmittel, enthaltend Dimethyldicarbonat, Kalium-Sorbat und/oder Na-Benzoesäure sowie Ascorbinsäure.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Konservierungsmittel

Die Anmeldung betrifft eine Kombination Dimethyldicarbonat/Kaliumsorbat/Ascorbinsäure zur Entkeimung von nichtcarbonisierten und carbonisierten Getränken.

5 Erfrischungsgetränke auf Fruchtsaftbasis, Fertigtee-Getränke, viele andere Erfrischungsgetränke eigener Art, Weincooler, aber auch entalkoholisierte Weine und sonstige Weine müssen in der Regel vor Befall/Verderb durch Schimmel, Hefen und Bakterien geschützt werden. Es sind viele Methoden bekannt, wie z.B. aseptische Füllung, Heißabfüllung, Tunnelpasteurisierung, Anwendung persistenter Konservierungsmittel. Auch die als Kaltentkeimung bekannte Anwendung von
10 Dimethyldicarbonat (z.B. Velcorin®) hat für viele schwierig zu konservierende Produkte eine immer größere Bedeutung gewonnen. Allerdings wird der Fachmann auch heute mit besonders schwierigen Problemfällen konfrontiert. Insbesondere bei den nicht-carbonisierten, stillen Erfrischungsgetränken, Getränken auf Fruchtsaft- und/oder Tee-Basis können auch bei Verwendung von bekannten
15 Konservierungsmethoden Probleme auftreten, wie Resistenzerscheinungen beim Einsatz von Salzen der Sorbin- und Benzoesäure, Fehlgeschmack bei Überdosierung durch nationale Gesetzgebung eingeschränkte Verwendung, wobei dabei die max. zugelassene Dosierung nicht immer ausreichend ist.

20 Auch hat die vermehrte Verwendung von Mehrweggebinden aus Kunststoff, insbesondere die PET-Flasche, die ja bekannterweise für die Konservierung mittels Pasteurisierung in der Regel nicht verwendet werden kann, den Bedarf an effizienten Konservierungsmethoden ohne Hitzebehandlung drastisch erhöht. Auch ist bekannt, daß durch die Verwendung mancher Süßstoffkombination aus Geschmacks- und Stabilitätsgründen der pH-Wert der Erfrischungsgetränke deutlich
25 auf ca. 4 erhöht wurde. Bei diesem relativ hohen pH-Wert muß die Konzentration der organischen Säuren, die als Konservierungsmittel in Form der Salze Verwendung finden - Sorbinsäure, Benzoesäure bzw. Kalium- oder Natriumsorbat und

Natriumbenzoat - ebenfalls erhöht werden, da die antimikrobielle Wirkung dieser Säuren stark pH-abhängig ist und nur die undissoziierte Form wirksam ist.

5 Bekannt ist ferner, daß die Wasserhärte, die antimikrobielle Wirksamkeit z.B. von Kaliumsorbat erheblich beeinflußt. Hierbei kommt es aufgrund des erhöhten $\text{CaCO}_3/\text{MgCO}_3$ -Gehaltes zur Bildung von z.B. Calciumsorbat, was leicht ausflockt und dann nicht mehr zur Konservierung des Getränkes beiträgt. Um diesen Effekt zu kompensieren, müssen in der Regel deutlich höhere Kaliumsorbat-Konzentrationen zur Konservierung der Getränke eingesetzt werden, was zu einer Verschlechterung des Getränkegeschmackes führt bzw. entsprechend der
10 jeweiligen nationalen Gesetzgebung unter Umständen nicht in diesen Konzentrationen gestattet ist. Für diese Fälle müssen in der Praxis hohe Investitionen zur Verminderung der Carbonathärte getätigt werden.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß durch eine kombinierte Anwendung von Ascorbinsäure, K-Sorbat und/oder Na-Benzoesat, und
15 Dimethyldicarbonat (DMDC) auch bei hoher Wasserhärte (ausgedrückt als CaCO_3 -Gehalt) eine hervorragende Konservierung von Getränken erzielt wird.

So sind z.B. 175 bzw. 230 ppm DMDC in Kombination mit 300 ppm K-Sorbat und 240 ppm Ascorbinsäure in der Lage, Getränke bei hoher Wasserhärte (entspr. 300 ppm CaCO_3) wirkungsvoll zu konservieren.

20 Unter Getränken werden dabei vorzugsweise Erfrischungsgetränke wie nicht-alkoholisierte, aromatisierte Erfrischungsgetränke verstanden wie Limonaden, fruchtsafthaltige Erfrischungsgetränke, Tee (sogenannte ready-to-drink Teegetränke) Mischgetränke eines Tee/fruchtsafthaltigen Erfrischungsgetränkes, aber auch entsprechende Konzentrate sowie Weincooler und entalkoholisierte Weine.

25 Auch Weine im Sinne diverser nationaler Gesetzgebungen können, soweit die Gesetzgebung das erlaubt, mit der erfindungsgemäßen Kombination bei stark reduziertem SO_2 -Gehalt zuverlässig konserviert werden. Vorrangig wird die erfindungsgemäße Kombination in stillen Getränken der oben genannten Auflistung Verwendung finden, aber auch leicht-carbonisierte Getränke sowie auch
30 carbonisierte Getränke können vorteilhaft mit dieser erfindungsgemäßen Kombination entkeimt werden. Bevorzugt wird die erfindungsgemäße Kombination

in sogenannten stillen, d.h. nichtcarbonisierten Tee- und Tee/Mischgetränken verwendet.

5 Bevorzugt im Sinne der Erfindung ist die gemeinsame Verwendung von 50 bis 250 ppm Dimethyldicarbonat, insgesamt 200 bis 500 ppm K-Sorbat und/oder Na-Benzoat und 100 bis 500 ppm Ascorbinsäure für die Konservierung von oben genannten Getränken, wobei der Härtegrad des verwendeten Wassers die Konservierungsgüte nicht beeinträchtigt.

10 Besonders bevorzugt im Sinne dieser Erfindung wird der Einsatz von 150 bis 250 ppm Dimethyldicarbonat, 250 bis 350 ppm K-Sorbat und 150 bis 400 ppm Ascorbinsäure, insbesondere für die Konservierung von Getränken mit besonders hoher Wasserhärte.

15 Die Herstellung der Getränke erfolgt nach üblichen Verfahren, wobei vorzugsweise die einzelnen Getränke-Bestandteile mit K-Sorbat und/oder Na-Benzoat und Ascorbinsäure vermischt werden und anschließend mittels einer geeigneten Dosiervorrichtung, insbesondere Dosieranlagen wie LEWA DA9 oder entsprechender Burdomat-Typen, mit Dimethyldicarbonat versetzt werden.

Beispiel

1. Eine nicht-carbonisiertes Tee-Wasser-Mischung (Tee-Getränk) mit einer Wasserhärte von 300 ppm CaCO_3 -Gehalt wird mit 175 ppm Velcorin[®], 300 ppm K-Sorbat und 240 ppm Ascorbinsäure versetzt. Das erhaltene Getränk ist ausreichend und dauerhaft konserviert.
2. Entsprechend Beispiel 1 wird 230 ppm Velcorin[®] zugegeben. Auch hierbei erhält man ein ausreichend und dauerhaft konserviertes Tee-Getränk.

Patentanspruch

1. Verfahren zur Entkeimung und Konservierung von Getränken, dadurch gekennzeichnet, daß K-Sorbat und/oder Na-Benzoesat und Ascorbinsäure und Dimethyldicarbonat in die zu konservierenden Getränke eingearbeitet werden.
5
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 50 bis 250 ppm Dimethyldicarbonat, insgesamt 200 bis 500 ppm K-Sorbat und/oder Na-Benzoesat und 100 bis 500 ppm Ascorbinsäure eingearbeitet werden.
- 10 3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 150 bis 250 ppm Dimethyldicarbonat, 250 bis 350 ppm K-Sorbat und 150 bis 400 ppm Ascorbinsäure eingearbeitet werden.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Getränke mit hoher Wasserhärte entkeimt und konserviert werden.
- 15 5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Getränke stille, nicht-carbonisierte Erfrischungsgetränke entkeimt und konserviert werden.
6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Getränke Tee und Tee/Fruchtsaft-Mischungen entkeimt und konserviert werden.
- 20 7. Die nach dem Verfahren nach Anspruch 1 hergestellten Getränke.
8. Verwendung von Kalium-Sorbat und/oder Na-Benzoesat und Dimethyldicarbonat und Ascorbinsäure zur Entkeimung und Konservierung von Getränken.
- 25 9. Konservierungsmittel zum Entkeimen von Getränken, enthaltend Kalium-Sorbat und/oder Na-Benzoesat und Ascorbinsäure und Dimethyldicarbonat.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 95/03599

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 A23L2/44 A23L3/3463 A23F3/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A23L A23F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,3 936 269 (P.D.BAYNE) 3 February 1976 see claims 1,7,8; examples III,IV,V,VI ---	1-9
A	US,A,3 979 524 (P.D.BAYNE) 7 September 1976 see column 3, line 8-11; claim 1; examples III,IV,V,VI ---	1-9
A	FOOD TECHNOLOGY, vol. 20, no. 10, October 1966 CHICAGO US, pages 120-122, W.O.HARRINGTON ET AL. 'Preservative effects of diethyl pyrocarbonate and its combination with potassium sorbate on apple cider' see tables 1-3 --- -/--	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 January 1996

Date of mailing of the international search report

0 8. 02. 96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Moer, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 95/03599

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CH,A,355 019 (BAYER) 31 July 1961 see the whole document ----	1-9
A	US,A,5 021 251 (R.J.KENNA ET AL-) 4 June 1991 see the whole document ----	1-9
A	DE,B,11 40 802 (E.A.WEAVER) 6 December 1962 see the whole document ----	1-9
A	BE,A,731 582 (GRANIMAR) 1 October 1969 see page 2, line 16 - page 3, line 2 ----	1-9
A	AU,B,604 217 (CADBURY SCHWEPPES) 13 December 1990 see table 1 -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 95/03599

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-3936269	03-02-76	US-A- 3979524	07-09-76
US-A-3979524	07-09-76	US-A- 3936269	03-02-76
CH-A-355019		NONE	
US-A-5021251	04-06-91	NONE	
DE-B-1140802		NONE	
BE-A-731582	01-10-69	NONE	
AU-B-604217	13-12-90	AU-B- 6411786 US-A- 4996232	30-04-87 26-02-91

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/03599

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 A23L2/44 A23L3/3463 A23F3/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 A23L A23F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,3 936 269 (P.D.BAYNE) 3.Februar 1976 siehe Ansprüche 1,7,8; Beispiele III,IV,V,VI ---	1-9
A	US,A,3 979 524 (P.D.BAYNE) 7.September 1976 siehe Spalte 3, Zeile 8-11; Anspruch 1; Beispiele III,IV,V,VI ---	1-9
A	FOOD TECHNOLOGY, Bd. 20, Nr. 10, Oktober 1966 CHICAGO US, Seiten 120-122, W.O.HARRINGTON ET AL. 'Preservative effects of diethyl pyrocarbonate and its combination with potassium sorbate on apple cider' siehe Tabellen 1-3 --- -/-	1-9



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

'Z' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. Januar 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

08.02.96

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Moer, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 95/03599

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	CH,A,355 019 (BAYER) 31.Juli 1961 siehe das ganze Dokument ---	1-9
A	US,A,5 021 251 (R.J.KENNA ET AL-) 4.Juni 1991 siehe das ganze Dokument ---	1-9
A	DE,B,11 40 802 (E.A.WEAVER) 6.Dezember 1962 siehe das ganze Dokument ---	1-9
A	BE,A,731 582 (GRANIMAR) 1.Oktober 1969 siehe Seite 2, Zeile 16 - Seite 3, Zeile 2 ---	1-9
A	AU,B,604 217 (CADBURY SCHWEPPE) 13.Dezember 1990 siehe Tabelle 1 -----	1-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/03599

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-3936269	03-02-76	US-A- 3979524	07-09-76
US-A-3979524	07-09-76	US-A- 3936269	03-02-76
CH-A-355019		KEINE	
US-A-5021251	04-06-91	KEINE	
DE-B-1140802		KEINE	
BE-A-731582	01-10-69	KEINE	
AU-B-604217	13-12-90	AU-B- 6411786 US-A- 4996232	30-04-87 26-02-91