



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 18.III.1965 (P 107 983)

Pierwszeństwo: 20.III.1964 Stany
Zjednoczone
Ameryki

Opublikowano: 30.IX.1967

Kl. 6 d, 3

MKP C 12 h

UKD

1/00

Współtwórcy wynalazku: Frede B. Strandkov, Henry L. Ziliotto

Właściciel patentu: F. M. Scheafer Brewing Company, Brooklyn, Nowy
Jork (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób zwiększania odporności ochładzanego piwa na mętnienie oraz zwiększania przyczepności piany piwa

Wynalazek dotyczy sposobu zwiększania odporności ochładzanego piwa na mętnienie oraz zwiększania przyczepności piany piwa, zabezpieczonego przeciwko wzrostowi drobnoustrojów przez dodanie odpowiedniego środka chemicznego.

W piwowarstwie uniknięcie konieczności pasteryzacji lub chłodzenia gotowego piwa jest pożądane z kilku względów. Chodzi mianowicie o uniknięcie niepożądanego wpływu tego zabiegu na smak produktu, o uniknięcie konieczności przechowywania piwa w chłodni przed konsumpcją oraz o obniżenie kosztów produkcji.

Osiąga się to w znany sposób przez dodanie do gotowego piwa para-hydroksybenzoesanu heptylu, czyli estru heptylowego kwasu para-hydroksybenzoesowego, lub soli metali alkalicznych, bądź metali ziem alkalicznych tego kwasu. Zastosowanie tego związku jako środka konserwującego pozwala na uniknięcie pasteryzacji i(lub) chłodzenia piwa. Stwierdzono jednak, że powyższy sposób konserwowania ma pewne wady.

Piwo dopuszczone do handlu musi wykazywać pewne cechy, jak na przykład musi być musujące i przejrzyste. Poza tym najważniejszymi cechami piwa są: jego trwałość w niskiej temperaturze oraz przyczepność piany do ścianek naczyń, w którym się znajduje. Przy chłodzeniu piwa występuje często jego zmętnienie, które znika, gdy piwo powraca do temperatury pokojowej i znów pojawia przy ponownym ochładzaniu. Drugą ważną cechą

piwa jest przyczepność jego piany do ścianek kufła w miarę osiadania tej piany lub w czasie opróżniania kufła. Piwo, wykazujące wszystkie inne zalety, może być niedopuszczalne do sprzedaży wyłącznie z powodu niedostatecznej przyczepności piany.

Należy zaznaczyć, że przyczepność piany jest cechą zupełnie różną od stabilności piany. Stabilność piany jest właściwością, określającą zdolność utrzymywania się warstwy piany na powierzchni piwa bez opadania w miarę upływu czasu. Natomiast przyczepność piany, jak wspomniano wyżej, jest cechą określającą odrywanie się piany od błonki piwa, przylegającej do ścianek pojemnika. Błonka taka tworzy się z piwa, którego piana całkowicie opadła i zniknęła.

Zabezpieczenie gotowego piwa przed rozwojem drobnoustrojów przez dodanie do niego para-hydroksybenzoesanu heptylu lub soli tego związku wywiera często niekorzystny wpływ na odporność ochładzanego piwa na mętnienie i na przyczepność jego piany.

Sposób według wynalazku eliminuje niekorzystny wpływ tego związku i umożliwia otrzymanie produktu, który w czasie przechowywania zachowuje swoje dodatnie cechy organoleptyczne.

Sposobem według wynalazku do piwa, zabezpieczonego przed rozwojem drobnoustrojów przez dodanie para-hydroksybenzoesanu heptylu bądź soli metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych

tego związku, dodaje się znany do tego celu alginian glikolu propylenowego wraz z solą kobaltu lub kompozycją FS-26W. Kompozycja FS-26W zawiera 70% wagowych siarczianu cynkowego ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 2,5% wagowych soli wapniowodwusodowej, kwasu etylenodwuaminoczworoocowego, 2,5% wagowych glicyny i 25% wagowych sproszkowanej gumy arabskiej, przy czym proporcje tych składników mogą być zmieniane bez zasadniczego naruszania właściwości kompozycji.

Stwierdzono, że dodanie alginianu glikolu propylenowego i soli kobaltu do piwa, zawierającego para-hydroksybenzoosan heptylu i dokładne wymieszanie tej kompozycji zabezpiecza przed szkodliwymi wpływami, występującymi, gdy w piwie obecny jest sam para-hydroksybenzoosan heptylu lub jego sól.

Dodawanie alginianów glikolu propylenowego do piwa jest znane i opisane na przykład w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2426125 i nr 2659675. Odpowiednim do tego celu jest każdy alginian glikolu propylenowego, wystarczająco rozpuszczalny w piwie. Przykładami dostępnych w handlu odpowiednich alginianów glikolu propylenowego są preparaty o nazwie Kelcoloid-O i Kelcoloid-L (Kelco Company, San Diego, California), przy czym korzystny jest preparat Kelcoloid-L, który podano w przykładach zawartych w niniejszym opisie. Alginian dodaje się w ilości 20—500 części na milion części gotowego produktu, korzystnie 40—120 części na milion.

Jako sól kobaltu można stosować dowolną, rozpuszczalną w wodzie sól kobaltu, wydzielającą w roztworze jony kobaltowe i nie wywierającą szkodliwego wpływu na właściwości piwa. Przykładami takich soli są: chlorek kobaltowy, azotan kobaltowy, cytrynian kobaltowy, siarczan kobaltowy, octan kobaltowy lub mieszaniny tych związków. W niniejszym opisie dodawanie kobaltu oznacza dodawanie jonu kobaltowego w postaci soli kobaltowej.

Moment wprowadzania soli kobaltowej do piwa nie jest szczególnie istotny. Może to mieć miejsce w dowolnym czasie po zakończeniu fermentacji, przed lub po dodaniu benzoosan, przy czym korzystnie jest, gdy sól tę wprowadza się po pierwszym filtrowaniu piwa lecz przed filtrowaniem końcowym. Zasadniczo stosuje się dowolną, nietoksyczną ilość tej soli z tym, że praktycznie korzystne jest, by produkt końcowy zawierał 0,1—10 części wagowych jonu kobaltowego na milion części produktu.

Moment dodawania alginianu glikolu propylenowego również nie jest istotny i może nastąpić w dowolnym czasie po zakończeniu fermentacji, przed lub po dodaniu benzoosan. Korzystnie alginian ten dodaje się po pierwszym filtrowaniu, lecz przed końcowym filtrowaniem piwa.

Bardziej istotny jest moment wprowadzania para-hydroksybenzoosan heptylu lub jego soli. Korzystnie dokonuje się tego po końcowym filtrowaniu, przy czym można również dodawać ten związek przed końcowym filtrowaniem, o ile stosuje się materiał filtracyjny nie adsorbujący benzoosan. Termin „gotowe piwa” oznacza piwo, za-

wierające wszystkie potrzebne dodatki i poddane końcowemu filtrowaniu.

Dogodnie, lecz niekoniecznie, alginian glikolu propylenowego i jony kobaltowe wprowadza się do piwa jednocześnie z para-hydroksybenzoosanem heptylu lub jego soli. Związki te jednak można wprowadzać osobno i nawet przed końcowym filtrowaniem, jak wspomniano wyżej. Korzystnie jest wprowadzać alginian glikolu propylenowego razem z kobaltem z przygotowanego roztworu tych związków bezpośrednio do strumienia piwa po pierwszym filtrowaniu, a benzoosan dodawać po filtrowaniu końcowym.

Roztwory standartowe zawierają ustaloną ilość para-hydroksybenzoosan heptylu lub jego soli, alginianu glikolu propylenowego oraz soli kobaltu. Roztwory te w odpowiedniej ilości dodaje się do strumienia piwa lub do piwa w zbiornikach w żądanym etapie procesu.

W procesie laboratoryjnym natomiast, odpowiednią ilość roztworu standartowego para-hydroksybenzoosan heptylu lub jego soli wprowadza się do pustej butelki lub puszki, po czym dodaje niepasteryzowane, gotowe piwo i opakowanie zamyka się szczelnie. Po ustaniu się piwa, otwiera się opakowanie, dodaje odpowiednią ilość standartowych roztworów wraz z odpowiednimi substancjami i ponownie zamyka. Tak przygotowane piwo jest zabezpieczone przed rozwojem drobnoustrojów i nie musi być pasteryzowane lub chłodzone, oraz wykazuje odpowiednią odporność na mętnienie w niskiej temperaturze i odpowiednią przyczepność piany, a także inne właściwości umożliwiające dopuszczenie go do sprzedaży.

W przypadku, gdy obok alginianu propylenowego stosuje się kompozycję FS-26W zamiast soli kobaltu, ilość alginianu pozostaje taka sama jak przy stosowaniu soli kobaltu.

Ilość kompozycji FS-26W można regulować w szerokim zakresie. Korzystnie stosuje się 40—120 części FS-26W, a najkorzystniej 60—120 części FS-26W na milion części gotowego produktu.

Kompozycję FS-26W dodaje się do piwa w dowolnym momencie po zakończeniu fermentacji, przed lub po wprowadzeniu para-hydroksybenzoosan heptylu lub jego soli. Korzystnie dodaje się ją po pierwszym filtrowaniu lecz przed filtrowaniem końcowym.

Chociaż najdogodniej alginian glikolu propylenowego i FS-26W wprowadza się do piwa w tym samym roztworze standartowym co benzoosan, nie jest to jednak konieczne, substancje te można wprowadzać oddzielnie nawet przed końcowym filtrowaniem. Korzystnie dodaje się alginian glikolu propylenowego i FS-26W w jednym roztworze standartowym bezpośrednio do strumienia piwa po pierwszym filtrowaniu, a benzoosan wprowadza się do tego strumienia po filtrowaniu końcowym.

Roztwory standartowe zawierają ustaloną ilość para-hydroksybenzoosan lub jego soli, alginianu glikolu propylenowego i FS-26W. Przy traktowaniu piwa w procesie produkcyjnym, odpowiednią ilość roztworu lub roztworów standartowych dodaje się do strumienia piwa lub do piwa w zbiornikach,

otrzymując w ten sposób produkt zabezpieczony przed rozwojem drobnoustrojów, który nie musi być pasteryzowany lub chłodzony i który wykazuje stałość w niskiej temperaturze i przyczepność piany oraz inne właściwości odpowiednie dla piwa dopuszczonego do sprzedaży.

Ilość para-hydroksybenzoesu heptylu lub jego soli metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych, wprowadzana do piwa może się wahać w szerokich granicach. Ze względów ekonomicznych stosuje się korzystnie 5—20 części, najkorzystniej 12 części benzoesu na milion części piwa.

Niżej podane przykłady, dotyczące piwa jasnego pełnego odnoszą się również do portera, niskoprocentowego jasnego piwa pełnego (bock), piwa jasnego (ale), piwa słodowego (malt) oraz piwa mocnego (stout). Rodzaj czy wielkość opakowania (butelka, bańka, beczka, cysterna) nie mają istotnego wpływu na wynik końcowy.

W celu umożliwienia oceny odporności piwa na mętnienie w niskiej temperaturze i przyczepności jego piany, potrzebne są pewne normy, pozwalające na dokonywanie pomiarów tych danych. W sposobie według wynalazku stosuje się niżej podane metody i normy.

Określanie przyczepności piany. Stosuje się metodę opracowaną przez Henry'ego L. Ziliotto, Johna B. Bockelmanna i Williama Tirado z The F. & M. Schaefer Brewing Co., Brooklyn, Nowy Jork, przedstawioną na corocznym zjeździe Amerykańskiego Towarzystwa Chemików Piwowskich (American Society of Brewing Chemists) w r. 1962. Metoda ta polega na wytwarzaniu piany, wytwarzaniu błonek pianowych i mierzeniu przyczepności piany do kufła.

Wytwarzanie błonki. Piwo pozostawia się co najmniej przez jedną noc w temperaturze 10°C, po czym wlewa się do kufli metodą opisaną przez H. Ziliotto i Johna B. Bockelmanna w „American Society of Brewing Chemists Proceedings” (1954), str. 108, tworząc pianę o wysokości 20—35 mm. Stosuje się do tego celu kufle muszlowate o pojemności około 170 ml, ponumerowane z boku przy podstawie, z zaznaczonymi pięcioma punktami rozmieszczonymi wokół obrzeża dna w równych odstępach, z których jeden punkt jest najwyraźniejszy. Punkty te służą do odczytywania pomiarów.

Po opadnięciu górnej warstwy piany (na co wskazuje zmiana barwy powierzchni piany lub pokazanie się piwa), otacza się kufel na wysokości powierzchni zetknięcia piwa z pianą, czarną przyczepną taśmą o długości około 20 cm i szerokości 1,9—2,5 cm.

(Wysokość piany w punkcie wyjściowym i prędkość jej opadania nie wymaga wyznaczania, chyba że pożądanym jest równoczesne określenie okresu trwałości piany). Następnie usuwa się z kufła piwo co do kropli przy pomocy aspiratora, uważając by nie naruszyć piany. Po wyschnięciu kufła na powietrzu przez co najmniej 10 minut, mierzy się odległość między taśmą a brzegiem kufła, po czym wyciera się zewnętrzną stronę kufła wilgotną ściereczką i poleruje do sucha.

Odczytywanie pomiarów. Do odczytywania pomiarów stosuje się radiometr, opisany przez

R. S. W. Thorne'a i R. F. Beckleya w „Journal of the Institute of Brewing” 64 (1958), str. 38, z tym, że zmniejsza się natężenie światła przyrządu przez włączenie do obwodu lamp opornika nastawnego tak, by nie wpłynęło to na działanie wbudowanego wentylatora lub innych elementów urządzenia. W celu zmierzenia przyczepności piany ustawia się opornik tak, by uzyskać napięcie 60 woltów, natomiast przy pomiarach zmętnienia nastawia się przyrząd ponownie na pełny prąd.

Na przednią krawędź każdej łopatk radiometru nasuwa się gumową rurkę długości 45 mm (o średnicy otworu 6 mm i grubości ścian 2 mm), przeciętą wzdłuż całej długości. Na górnym końcu rurki umocowuje się kawałki taśmy tak, by rurki się nie zsunęły. Dolne końce rurek winny znajdować się tuż nad wierzchołkiem opisanej niżej podstawy.

Za podstawę dla kufli służą cztery tarcze o średnicy nieco większej od średnicy kufli (średnica 59—60 mm w stosunku do średnicy wewnętrznej kufła 55 mm i średnicy zewnętrznej 58 mm), pomalowane na matowy czarny odcień. Tarcza dolna ma grubość 25 mm, podczas gdy trzy pozostałe tarcze mają grubość 10 mm.

Kufel z błoną piankową odwraca się na tarcze, a najwyraźniejszy punkt na kufle skierowuje się w kierunku źródła światła. Następnie zamyka się przyrząd i natychmiast po włączeniu prądu naciska na przycisk lampy wywołując światło padania, przy czym należy zaznaczyć odchylenie igły przyrządu. Następnie zwalnia się przycisk lampy i ustawia się tarczę tak, by igła zatrzymała się na zerze. Oświetlanie i nastawianie tarczy powtarza się kilka razy do momentu uzyskania stałego wskazania tarczy w granicach 0,1 jednostki odchylenia igły od zera, po czym zapisuje się stan wskaźnika.

Następnie kufel obraca się o 1/8 obrotu wokół jego osi, wykorzystując punkty na jego ścianie i jak poprzednio notuje się wyniki. Czynność tę powtarza się w sumie 5 razy. Jeśli konieczne jest odczytanie wyników przy innym poziomie piany, górną tarczę usuwa się obniżając w ten sposób kufel i odczytuje się 5 dalszych pomiarów. W ten sam sposób postępuje się po raz trzeci. Niżej przytoczone dane pozwalają na zorientowanie się w liczbie koniecznych pomiarów.

Wysokość błonki piany	Liczba pomiarów
0—15 mm	1
15—24 mm	2
25—36 mm	3

Przeciętną wszystkich pomiarów oblicza się z dokładnością do jednej dziesiątej otrzymanych wartości.

W ten sam sposób dokonuje się trójpomiarowych pomiarów kontrolnych na czystym kufle bez zdejmowania taśmy. Od czasu do czasu należy sprawdzać dane zgodnie ze zmianami powierzchni.

W celu otrzymania wskaźnika przyczepności piany w jednym kufle, odejmuje się przeciętny wynik pomiaru kontrolnego od wyniku pomiaru roboczego. Ogólną przyczepność piany piwa oblicza się z dokładnością do jednej dziesiątej jako przeciętną sześciu wyników.

Przeprowadzone badania nie wykazały zmiany wskaźników suchej piany po trzydniowym odstaniu w temperaturze pokojowej. Fakt ten umożliwia przeprowadzanie pomiarów dopiero po rozlaniu całej ilości piwa w danej serii.

Mokrych kufli nie należy przykrywać ze względu na to, że zamknięta w nich para rozpuszcza pianę lub zmienia jej wygląd.

Wskaźniki optyczne. Poza wyżej podaną oceną, przyczepność piany ocenia się również optycznie w następujący sposób:

Dokładnie badając kufel, zawierający suchą błonkę piany ustala się przeciętny procent powierzchni między taśmą a brzegiem kufła pokrytej pęcherzykami piany. Przyczepność piany określa się jako jedną dziesiątą otrzymanej wartości procentowej.

Pomiary zmętnienia piwa ochładzanego. Stosuje się metodę F. & M. Schaefer Brewing Co., Brooklyn, New York, przy czym ponieważ sposób wyznaczania przyczepności piany nie wchodzi w zakres wynalazku, opisuje się go w celu pełniejszej oceny przedstawionych danych.

Próbki butelkowanego piwa chłodzi się przez określony czas w kąpieli o temperaturze 0°C w pozycji pionowej.

Stosując na przykład mętnościomierz Clarka (Cangille Scientific Co., New York, N.Y.), określa się zmętnienie próbki przez optyczne porównanie zmętnienia sklarowanego płynu ze zmętnieniem wzorców zawieszonych w butelkach tego samego kształtu i koloru co butelki zawierające próbki. Wzorcami takimi mogą być wzorce Formazyn American Society of Brewing Chemists (A.S.B.C. Proceedings 1957, str. 165) lub zawiesiny substancji nierozpuszczalnych, standaryzowanych względem wzorców Formazyn. Wzorce mętności Schaefera mają wartości w granicach 0—9, których jednostka jest optycznym równoważnikiem 30 jednostek Formazyn, czyli mętność 2 według Schaefera odpowiada 60 jednostkom Formazyn.

Podobnie jak poprzednio ochładza się próbki w puszkach z tym, że do oceny zmętnienia przelewa się piwo do ochłodzonych butelek ze szkła kryształowego.

W niniejszym opisie stosunek części wagowych do części objętościowych jest taki sam jak stosunek gramów do mililitrów; części na milion oznaczają wszędzie części wagowe dodatków na milion części objętościowych gotowego produktu. W poniższych przykładach piwo, nie zawierające żadnego środka chemicznego jest pasteryzowane, natomiast piwo zawierające jakiegokolwiek z wymienionych środków chemicznych, to niepasteryzowane piwo jasne pełne.

Pomiarów mętnienia chłodzonego piwa i przyczepności jego piany dokonuje się zgodnie z opisanymi wyżej metodami, a wyniki postępowania, objętego przykładami podane są w tablicy I.

Poniższe przykłady objaśniają sposób według wynalazku nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Kilka czystych, brązowych butelek do piwa o pojemności 355 ml wypełnia się 355 ml zimnego, niepasteryzowanego, gotowego pi-

wa, nie zawierającego środka konserwującego. Po spienieniu piwa, w celu usunięcia powietrza, butelki te kapsluje się. Część butelek z piwem pasteryzuje się, w wyniku czego każda z takich butelek zawiera 355 ml pasteryzowanego piwa jasnego pełnego. Butelki te wykorzystano do badań odporności piwa na mętnienie w niskiej temperaturze i przyczepności jego piany, przy czym wyniki podane są w tablicy I.

Pozostałe butelki z niepasteryzowanym piwem przechowuje się w temperaturze 0°C do prób opisanych w następnych przykładach.

Przygotowuje się następujące roztwory podstawowe:

Roztwór 1. Mieszając szybko, rozpuszcza się 1,42 g Kelcoloidu-L (Kelco Co.) — (alginian glikolu propylenowego, wytworzony sposobem opisanym w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2659695, nazywany dalej KDL) w wodzie, w ilości wystarczającej do uzyskania 100 ml roztworu. Po dodaniu 0,5 ml tego roztworu, zawierającego 7,1 mg KDL do 355 ml piwa, otrzymuje się roztwór zawierający 20 części KDL na milion części piwa. Po dodaniu 1 ml tego roztworu, zawierającego 14,2 mg KDL, do 355 ml piwa, otrzymuje się roztwór, zawierający 40 części KDL na milion części piwa.

Roztwór 2. 0,852 g para-hydroksybenzoianu n-heptylu rozpuszcza się w takiej ilości 95 procentowego etanolu, aby otrzymać 100 ml roztworu. Po dodaniu 0,5 ml tego roztworu, zawierającego 4,3 mg para-hydroksybenzoianu, do 355 ml piwa, otrzymuje się roztwór, zawierający 12 części benzoianu na milion części piwa.

Roztwór 3. 0,172 g sześciowodnianu chlorku kobaltowego ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) rozpuszcza się w takiej ilości wody, aby otrzymać 100 ml roztworu. Po dodaniu 0,4 ml tego roztworu, zawierającego 0,17 mg jonu kobaltowego, do 355 ml piwa, otrzymuje się roztwór, zawierający 0,5 części kobaltu na milion części piwa. Po dodaniu 1 ml tego roztworu, zawierającego 0,43 mg jonu kobaltowego, do 355 ml piwa, otrzymuje się roztwór, zawierający 1,2 części jonów kobaltowych na milion części piwa.

Roztwór 4. Szybko mieszając, rozpuszcza się 2,13 g kompozycji FS-26W w takiej ilości wody, aby otrzymać 100 ml roztworu. Po dodaniu 1 ml tego roztworu, zawierającego 21,3 mg FS-26W, do 355 ml piwa, otrzymuje się roztwór, zawierający 60 części FS-26W na milion części piwa. Po dodaniu 2 ml roztworu, zawierającego 42,6 mg FS-26W, do 355 ml piwa, otrzymuje się roztwór, zawierający 120 części FS-26W na milion części piwa.

Przykład II. Po otwarciu kilku butelek zimnego, niepasteryzowanego piwa z przykładu I, dodaje się do każdej z nich 1 ml roztworu 1, po czym spienia się piwo w celu usunięcia powietrza i kapsluje butelki. Po pasteryzacji tych butelek, poddaje się zawarte w nich piwo pomiarom od-

porności na mętnienie w niskiej temperaturze i przyczepności piany. Każda butelka zawiera 355 ml pasteryzowanego piwa jasnego pełnego oraz 40 części na milion alginianu glikolu propylenowego (Kelcoloid-L).

Przykład III. Po otwarciu kilku butelek zimnego niepasteryzowanego piwa z przykładu I, dodaje się do każdej z nich 1 ml roztworu 3, po czym spienia się piwo w celu usunięcia powietrza i kapsluje butelki. Po pasteryzacji tych butelek poddaje się zawarte w nich piwo pomiarom odporności na mętnienie w niskiej temperaturze i przyczepności piany. Każda butelka zawiera 355 ml pasteryzowanego piwa jasnego pełnego i 1,2 części na milion kobaltu.

Przykład IV. W każdej z szeregu czystych butelek o pojemności 355 ml umieszcza się 0,5 ml roztworu 2(para-hydroksybenzoesanu n-heptylu), po czym każdą z tych butelek wypełnia się 355 ml takiego samego zimnego niepasteryzowanego gotowego piwa jak w przykładzie I, po czym spienia się piwo w celu usunięcia powietrza i kapsluje butelki. Każda taka butelka zawiera 355 ml niepasteryzowanego piwa, zawierającego 12 części na milion para-hydroksybenzoesanu n-heptylu.

Piwo z kilku butelek z tej grupy poddaje się pomiarom odporności na mętnienie w niskiej temperaturze i przyczepności jego piany. Wyniki podane są w tablicy I. Pozostałe butelki przechowuje się w temperaturze 0°C w celu przeprowadzenia prób, opisanych w następnych przykładach.

Przykład V. Po otwarciu kilku butelek spośród przechowywanych, jak opisano w przykładzie IV, dodaje się do każdej 1 ml roztworu 1, po czym spienia się piwo w celu usunięcia powietrza i kapsluje butelki. Każda taka butelka zawiera 12 części na milion para-hydroksybenzoesanu n-heptylu i 40 części na milion alginianu glikolu propylenowego (Kelcoloid-L) w 355 ml niepasteryzowanego zakonserwowanego piwa. Piwo w butelkach tych poddaje się pomiarom odporności na mętnienie w niskiej temperaturze i przyczepności jego piany.

Przykład VI. Po otwarciu kilku spośród przechowywanych butelek, jak opisano w przykładzie IV, dodaje się do każdej z nich 0,4 ml roztworu 3, po czym spienia się piwo w celu usunięcia powietrza i kapsluje butelki. Każda taka butelka zawiera 12 części na milion para-hydroksybenzoesanu n-heptylu i 0,5 części na milion kobaltu w 355 ml niepasteryzowanego, zakonserwowanego piwa. Piwo w butelkach tych poddaje się następnie pomiarom odporności na mętnienie w niskiej temperaturze i przyczepności jego piany.

Przykład VII. Po otwarciu kilku butelek z przykładu IV, dodaje się do każdej 1 ml roztworu 3, po czym spienia się piwo w celu usunięcia powietrza i kapsluje butelki. Każda taka butelka zawiera 12 części na milion para-hydroksybenzoesanu n-heptylu i 1,2 części na milion kobaltu w 355 ml niepasteryzowanego, zakonserwowanego piwa.

Piwo w butelkach tych poddaje się następnie pomiarom odporności na mętnienie w niskiej temperaturze i przyczepności jego piany.

Przykład VIII. Po otwarciu kilku butelek jak w przykładzie IV, dodaje się do każdej z nich 0,4 ml roztworu 3 i 1,0 ml roztworu 1, po czym spienia się piwo w celu usunięcia powietrza i kapsluje butelki. Każda taka butelka zawiera 12 części na milion para-hydroksybenzoesanu n-heptylu, 0,5 części na milion kobaltu oraz 40 części na milion alginianu glikolu propylenowego (Kelcoloid-L) w 355 ml niepasteryzowanego, zakonserwowanego piwa. Piwo w tych butelkach poddaje się następnie pomiarom odporności na mętnienie w niskiej temperaturze i przyczepności jego piany.

Przykład IX. Po otwarciu kilku butelek z przykładu IV, dodaje się do każdej z nich 1,0 ml roztworu 3 i 1,0 ml roztworu 1, po czym spienia się piwo w celu usunięcia powietrza i kapsluje butelki. Każda taka butelka zawiera 12 części na milion para-hydroksybenzoesanu n-heptylu, 12 części na milion kobaltu i 40 części na milion alginianu glikolu propylenowego (Kelcoloid-L) w 355 ml niepasteryzowanego, zakonserwowanego piwa. Piwo w tych butelkach poddaje się następnie pomiarom odporności na mętnienie w niskiej temperaturze i przyczepności jego piany.

Przykład X. Po otwarciu kilku butelek z przykładu IV, dodaje się do każdej z nich 1,0 ml roztworu 4 i 0,5 ml roztworu 1, po czym spienia się piwo w celu usunięcia powietrza i kapsluje butelki. Każda taka butelka zawiera 12 części na milion para-hydroksybenzoesanu n-heptylu, 60 części na milion FS-26W i 20 części na milion alginianu glikolu propylenowego (Kelcoloid-L) w 355 ml niepasteryzowanego, zakonserwowanego piwa. Piwo w tych butelkach poddaje się następnie pomiarom odporności na mętnienie w niskiej temperaturze i przyczepności jego piany.

Przykład XI. Po otwarciu kilku butelek z przykładu IV, dodaje się do każdej 2,0 ml roztworu 4 i 0,5 ml roztworu 1, po czym spienia się piwo w celu usunięcia powietrza i kapsluje butelki. Każda taka butelka zawiera 12 części na milion para-hydroksybenzoesanu n-heptylu, 120 części na milion FS-26W i 20 części na milion alginianu glikolu propylenowego (Kelcoloid-L) w 355 ml niepasteryzowanego, zakonserwowanego piwa. Piwo w tych butelkach poddaje się następnie pomiarom odporności na mętnienie w niskiej temperaturze i przyczepności jego piany.

Przykład XII. Po otwarciu kilku butelek z przykładu IV, dodaje się do każdej 1,0 ml roztworu 4 i 1,0 ml roztworu 1, po czym spienia się piwo w celu usunięcia powietrza i kapsluje butelki. Każda taka butelka zawiera 12 części na milion para-hydroksybenzoesanu n-heptylu, 60 części na milion FS-26W i 40 części na milion alginianu glikolu propylenowego (Kelcoloid-L) w 355 ml niepasteryzowanego, zakonserwowanego piwa. Piwo w

tych butelkach poddaje się następnie pomiarom odporności na mętnienie w niskiej temperaturze i przyczepności jego piany.

Przykład XIII. Po otwarciu kilku butelek z przykładu IV dodaje się do każdej 2,0 ml roztworu 4 i 1,0 ml roztworu 1, po czym spienia się piwo w celu usunięcia powietrza i kapsluje butelki.

Każda taka butelka zawiera 12 części na milion para-hydroksybenzoesanu n-heptylu, 120 części na milion FS-26W i 40 części na milion alginianu glikolu propylenowego (Kelcoloid-L) w 355 ml niepaseryzowanego, zakonserwowanego piwa. Piwo w tych butelkach poddaje się następnie pomiarom odporności na mętnienie w niskiej temperaturze i przyczepności jego piany.

T a b l i c a I

Odporność piwa na mętnienie w niskiej temperaturze i właściwości piany piwa po zastosowaniu estrów kwasu hydroksybenzoesowego i stabilizatorów piany

Przykład	Dodatki do piwa przechowywanego w temperaturze 32,2°C:	Mętność studzenia*)						Przyczepność piany (optycznie)**	
		świeże	2 tyg.	4 tyg.	6 tyg.	8 tyg.	3 mies.	świeże	2 tyg.
I	Bez dodatku — próba kontrolna	0	0	1	3	6	9	7	7
II	Kelcoloid-L. 40 części/milion	0	0	0	1	1	2	7	7
III	Kobalt — 1,2 części/milion	0	0	1	2	4	8	7	8
IV	Benzoesan — 12 części/milion	0	0	3	5	8	9	4	3
V	Benzoesan — 12 części/milion + Kelcoloid-L — 40 części/milion	0	0	3	3	4	5	4	3
VI	Benzoesan — 12 części/milion + Kobalt — 0,5 części/milion	0	0	3	4	7	9	5	5
VII	Benzoesan — 12 części/milion + Kobalt — 1,2 części/milion	0	0	2	4	6	9	4	6
VIII	Benzoesan — 12 części/milion + Kobalt — 0,5 części/milion + Kelcoloid-L — 40 części/milion	0	0	2	3	3	4	4	4
IX	Benzoesan 12 części/milion + Kobalt — 1,2 części/milion + Kelcoloid-L — 40 części/milion	0	0	2	2	3	4	6	5
X	Benzoesan — 12 części/milion + FS-26W — 60 części/milion + Kelcoloid-L — 20 części/milion	0	1	2	4	4	6	7	6
XI	Benzoesan — 12 części/milion + FS-26W — 120 części/milion + Kelcoloid-L 20 części/milion	1	2	5	5	8	8	6	6
XII	Benzoesan — 12 części/milion + FS-26W — 60 części/milion + Kelcoloid-L — 40 części/milion	0	1	2	3	5	5	6	6
XIII	Benzoesan — 12 części/milion + FS-26W — 120 części/milion + Kelcoloid-L — 40 części/milion	1	1	2	3	5	5	6	7

*) Przeciętne jednej lub dwóch prób: 24 godzin w temperaturze 0°C dla świeżego piwa;

48 godzin w temperaturze 0°C dla piwa starszego (jednostki Bon Ami)

**) 12 prób powtórzonych (po 2 zlewki z 6 butelek).

Z powyższych danych można wyciągnąć następujące wnioski:

Para-hydroksybenzoesan heptylu skraca o 2 tygodnie odporność piwa na mętnienie w niskiej temperaturze i zmniejsza przyczepność jego piany o 50% (Przykład IV w porównaniu z przykładem I).

Wprowadzenie do piwa, zawierającego para-hydroksybenzoesan heptylu, alginianu glikolu propylenowego i kobaltu wyrównuje a nawet zwiększa odporność piwa na zmętnienie i znacznie zwiększa

zmniejszoną przyczepność piany. (Przykład IX w porównaniu z przykładami I i IV).

Wprowadzenie do piwa, zawierającego para-hydroksybenzoesan heptylu, samego alginianu glikolu propylenowego lub samego kobaltu nie powoduje zwiększenia odporności piwa na zmętnienie ani przyczepność piany. (Przykłady V, VI i VII w porównaniu z przykładem I).

Wprowadzenie do piwa, zawierającego para-hydroksybenzoesan heptylu, alginianu glikolu pro-

pylenowego i kompozycji FS-26W wyrównuje a nawet zwiększa odporność piwa na zmętnienie i praktycznie całkowicie przywraca uprzednio zmniejszoną przyczepność piany. (Przykłady X, XII i XIII w porównaniu z przykładem I).

Niżej opisany przykład ilustruje zastosowanie sposobu według wynalazku do produkcji przemysłowej.

Przykład XIV. A. Szybko mieszając rozpuszcza się stopniowo 6,12 kg alginianu glikolu propylenowego (Kelcoloid-L) w 3 beczkach wody i miesza się całość w ciągu pół godziny do uzyskania jednorodnego roztworu. Następnie dodaje się 499 g sześciowodnianu chlorku kobaltowego i kontynuuje się mieszanie do momentu całkowitego rozpuszczenia się tego związku.

Równocześnie z wprowadzeniem innych składników roztwór ten dodaje się stopniowo do strumienia piwa, wypływającego z filtra do 900 beczek po uprzednim etapie leżakowania. Piwo w zbiorniku zawiera teraz 60 części na milion Kelcoloidu-L i 1,2 części na milion kobaltu.

B. Roztwór podstawowy soli sodowej para-hydroksybenzoesanu n-heptylu w ilości około 7,5 litra otrzymuje się w następujący sposób:

Ilość wodorotlenku sodowego, potrzebną do wytworzenia soli sodowej z 136,2 g para-hydroksybenzoesanu n-heptylu oblicza się w następujący sposób:

$$\frac{136}{236} \times 40 = 23 \text{ g NaOH na } 136 \text{ g para-hydroksyben-}$$

zoesanu n-heptylu

(236 = ciężar cząsteczkowy para-hydroksybenzoesanu n-heptylu;

40 = ciężar cząsteczkowy NaOH).

W około 7,5 litrach wody rozpuszcza się 23 g NaOH, a w 50 ml 45-procentowego alkoholu etylowego rozpuszcza się 136,2 g para-hydroksybenzoesanu n-heptylu, po czym ten drugi roztwór wprowadza się do pierwszego mieszając całość. Wartość pH otrzymanego roztworu wynosi 11,2.

Roztwór ten rozdziela się na 100 beczek piwa wypływającego z filtra do zbiornika gotowego piwa, jak wspomniano wyżej w części A. Szybkość tego przepływu odpowiada przepływowi zawartości 384 beczek/godz. Roztwór wody wpompowuje się w ciągu 15,7 minut, czyli w czasie potrzebnym

do przepłynięcia zawartości 100 beczek z filtra do zbiornika.

Piwo znajdujące się w zbiorniku jest zabezpieczone przed rozwojem drobnoustrojów i wykazuje dobrą odporność na mętnienie w niskiej temperaturze i dobrą przyczepność piany, a także inne właściwości piwa odpowiedniego do sprzedaży rynkowej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób zwiększania odporności ochładzanego piwa na mętnienie i zwiększania przyczepności piany piwa zabezpieczonego przed rozwojem drobnoustrojów przez dodanie para-hydroksybenzoesanu heptylu lub soli kwasu p-hydroksybenzoesowego z metalem alkalicznym lub metalem ziem alkalicznych i zawierającego dodatek alginianu glikolu propylenowego, **znamienny tym**, że do piwa wprowadza się dodatkowo sól kobaltową lub kompozycję FS-26W składającą się z 70% wagowych siarczanu cynkowego ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 2,5% wagowych soli wapniowo-dwusodowej kwasu etylenodwuaminoczerooctowego, 2,5% wagowych glicyny i 25% wagowych sproszkowanej gumy arabskiej.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że alginian glikolu propylenowego wraz z solą kobaltu lub kompozycją FS-26W wprowadza się do piwa przed wprowadzeniem benzoesanu.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że alginian glikolu propylenowego wraz z solą kobaltu lub kompozycją FS-26W wprowadza się do piwa równocześnie z benzoesanem.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że na milion części wagowych gotowego produktu wprowadza się 20—120 części wagowych alginianu glikolu propylenowego oraz około 0,1—10 części wagowych jonu kobaltowego.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że na milion części wagowych gotowego produktu wprowadza się około 20—120 części wagowych alginianu glikolu propylenowego oraz około 60—120 części wagowych kompozycji FS-26W.

Dokonano jednej poprawki



Errata do patentu nr 53642. Kl. 6 d, 3. MKP C 12 h

Jest	Powinno być
Właściciel patentu: F. M. Schaefer Brewing Company, Brooklyn, Nowy Jork (Stany Zjednoczone Ameryki)	Właściciel patentu: The F. and M. Schaefer Brewing Co., Brooklyn, Nowy Jork (Stany Zjednoczone Ameryki)

Erratę należy nakleić na końcu opisu patentowego.