

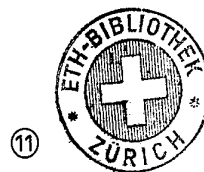


SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 12 H 1/04
A 23 L 2/30
B 01 J 20/26

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

⑫ PATENTSCHRIFT A5



618 735

⑳① Gesuchsnummer: 995/76

㉔② Anmeldungsdatum: 27.01.1976

㉔③ Priorität(en): 29.01.1975 DE 2503614

㉔④ Patent erteilt: 15.08.1980

㉔⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.08.1980

㉔⑦③ Inhaber:
Erbslöh & Co., Geisenheim (DE)

㉔⑦② Erfinder:
Christian Möbius, Geisenheim (DE)

㉔⑦④ Vertreter:
Fritz Isler, Patentanwaltsbureau, Zürich

⑤④ Verwendung hochdisperser Kondensationspolymere als Sorptionsmittel zur Entfernung von Gerbstoffen aus Säften oder Gärungsprodukten pflanzlichen Ursprungs.

⑤⑦ Hochdisperse Kondensationspolymere von Polyaminoverbindungen und Formaldehyd mit einer spezifischen Oberfläche über $20 \text{ m}^2/\text{g}$ und einem positiven Zeta-Potential bei pH 3 bis 5 eignen sich sehr gut als Sorptionsmittel zur Entfernung von Gerbstoffen aus Säften oder Gärungsprodukten pflanzlichen Ursprungs, wie z.B. Bier. Sie beeinträchtigen weder den Geschmack noch die Schaumstabilität und sind so billig, dass sie nach Gebrauch weggeworfen werden können, da sich die Regenerierung nicht lohnt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verwendung hochdisperser Kondensationspolymere von Polyaminoverbindungen und Formaldehyd mit einer spezifischen Oberfläche über 20 m²/g und mit einem positiven Zeta-Potential im pH-Bereich zwischen 3 und 5 als Sorptionsmittel zur Entfernung von Gerbstoffen aus Säften oder Gärungsprodukten pflanzlichen Ursprungs.

2. Verwendung nach Patentanspruch 1 von Melamin-Formaldehyd-Kondensationspolymeren.

3. Verwendung nach Patentanspruch 1 oder 2 von Kondensationspolymeren mit einer spezifischen Oberfläche zwischen 20 und 250 m²/g.

4. Verwendung nach einem der Patentansprüche 1 bis 3 von Kondensationspolymeren mit einer spezifischen Oberfläche oberhalb 50 m²/g.

5. Verwendung nach einem der Patentansprüche 1 bis 4 von Kondensationspolymeren mit einer mittleren Korngrösse zwischen 1 und 50 µ, vorzugsweise zwischen 1 und 10 µ.

6. Verwendung nach einem der Patentansprüche 1 bis 5 von Kondensationspolymeren mit einem Zeta-Potential von mindestens +5, vorzugsweise mindestens +30 mV im pH-Bereich zwischen 3 und 5.

7. Verwendung nach einem der Patentansprüche 1 bis 6 von Kondensationspolymeren mit einem Zeta-Potential von +5 bis +70, vorzugsweise von +35 bis +45 mV im pH-Bereich zwischen 3 und 5.

Bekanntlich besteht bei allen Säften und Gärungsgetränken die Gefahr einer Eintrübung bei längerer Lagerung. Durch die verschiedensten technologischen Massnahmen versucht man dieser Gefahr zu begegnen, da die Eintrübung vielfach, wie bei Bier oder Wein, wertmindernd wirkt.

Die auftretenden Trübungen können biologischer oder nicht biologischer Art sein. Die Massnahmen zur Vermeidung der biologischen Trübungen sind heute bekannt, und durch die angewendete Technologie sind bei sachgemässen Arbeiten diese Trübungen zu vermeiden.

Die nicht biologischen Trübungen können durch verschiedene Bestandteile des Getränkes induziert sein. Beteiligt sind an den Trübungen meist alle trübungsbildenden Bestandteile, das sind Eiweiss, Polyphenole (Gerbstoffe), Schwermetalle und Kohlenhydrate. Induziert wird die Trübung oft jedoch von einem dieser Bestandteile, der in einer grösseren Menge vorliegt, als das Lösungsgleichgewicht zulässt.

Da in praktisch allen Fällen Eiweiss an der Trübung beteiligt ist, ging man zunächst den Weg, die Getränke von einem Teil der Eiweisstoffe zu befreien. Dies wurde zunächst bei allen Getränken durch Bentonite erreicht, speziell bei Bier ging man später dazu über, aktive Kieselsäure für diesen Zweck einzusetzen.

In jüngster Zeit erkannte man aber, dass die Eiweisstabilisierung oft durch Gerbstoffadsorption ergänzt werden muss, und zwar hauptsächlich aus zwei Gründen. Um eine wirkliche Langzeitstabilisierung zu erreichen, muss man dem Getränk meist so viel Eiweisstoffe entziehen, dass dies sehr hohe Kosten verursacht und ausserdem auch das Getränk geschmacklich negativ beeinträchtigt. Letzteres ist vor allem bei Bier der Fall, wo ausserdem auch noch eine Beeinträchtigung der Schaumstabilität zu verzeichnen ist. Die gleiche Stabilität kann man aber auch durch Entfernung einer geringeren Eiweissmenge bei gleichzeitiger Entfernung von Gerbstoffen erreichen. Ausserdem verändern überhöhte Gehalte an Polyphenolen das Getränk auch in geschmacklicher Hinsicht ungünstig. Aufgrund neuer Technologien gelangen gerade bei

der Herstellung von Säften und Wein heute oft wesentlich mehr Gerbstoffe in das Getränk als früher. Diese verändern den Charakter, weshalb es wünschenswert ist, sie zu entfernen.

Zur Entfernung der Gerbstoffe aus Getränken wurden zunächst Polyamide (Nylon und Perlon) und Polyvinylpyrrolidon verwendet. Alle drei Produkte sind in den zu behandelnden Getränken mehr oder weniger löslich. Die gelösten Anteile reagieren mit den Polyphenolen und fällen diese aus. Dabei bleibt aber immer ein Überschuss der Fällungsmittel in dem Getränk gelöst und wird damit dem Verbraucher zugeführt. Es kann bis heute nicht als absolut sicher gelten, dass dieser Überschuss keine gesundheitsschädlichen Einflüsse hat.

Um diese Gefahr zu vermeiden, wurde in jüngster Zeit das Produkt Polyvinylpolypyrrolidon (PVPP) entwickelt (DT-PS 1 282 581). Hierbei handelt es sich um ein kreuzvernetztes Polyvinylpyrrolidon, welches durch seinen hohen Polymerisationsgrad in den meisten Medien unlöslich ist.

PVPP hat in trockenem Zustand eine sehr geringe spezifische Oberfläche. Die trotzdem sehr gute Sorptionswirkung des Produktes in Bezug auf Polyphenole ist dadurch zu erklären, dass es in wässrigen Medien eine gewisse Quellfähigkeit besitzt und damit seine Oberfläche vergrössert.

Als wesentlicher Nachteil des Produktes PVPP ist jedoch anzusehen, dass es aufgrund seiner hohen Herstellungskosten von dem Verbraucher nach dem Einsatz regeneriert werden muss. Vom Hersteller wird eine Regenerierung durch Kochen mit 10%iger Lauge und 10%iger Säure empfohlen. Hiergegen haben die Lebensmittelüberwachungsbehörden einiger Länder Einwendungen erhoben, da es nicht stets ausreichend sichergestellt ist, dass das Produkt nach dieser Behandlung wieder ausreichend ausgewaschen wird und in lebensmittelgerechtem, einwandfrei sauberem Zustand zur Wiederverwendung gelangt. Abgesehen davon ist erfahrungsgemäss bei mehrmaligem Regenerieren ein Aktivitätsverlust hinzunehmen.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe besteht somit darin, Sorptionsmittel zur Entfernung von Gerbstoffen aus Säften oder Gärungsprodukten pflanzlichen Ursprungs, besonders aus Getränken, wie Bier oder Wein, zu erhalten, die die Nachteile bekannter, für diesen Zweck verwendeter Sorptionsmittel nicht besitzen und insbesondere einerseits bei möglichst grosser Sorptionswirkung möglichst geringe Löslichkeit besitzen und andererseits so billig in der Herstellung sind, dass sie bei gewerblicher Anwendung ohne Regenerierung benutzt werden können.

Diese Aufgabe lässt sich erfindungsgemäss dadurch lösen, dass man als Sorptionsmittel hochdisperse Kondensationspolymere von Polyaminoverbindungen und Formaldehyd mit einer spezifischen Oberfläche über 20 m²/g und mit einem positiven Zeta-Potential im pH-Bereich zwischen 3 und 5 verwendet.

Selbstverständlich können diese Kondensationspolymere auch im Gemisch mit anderen Stoffen, besonders Getränkebehandlungsmitteln, wie Aktivkohle, aktivierter Kieselsäure oder Bentonit, verwendet werden.

Insbesondere erweisen sich die Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Melamin und/oder Harnstoff als geeignet, welche in an sich bekannter Weise hergestellt werden können, wie gemäss A. Renner «Die makromolekulare Chemie», 120 (1968) Seiten 68 bis 86 und A. Renner «Die makromolekulare Chemie», 149 (1971) Seiten 1 bis 27.

Aus dieser Verbindungsgruppe sind besonders bevorzugt die hochdispersen und vernetzten Kondensationspolymere aus Melamin und Formaldehyd. Wegen des hohen Vernetzungsgrades sind diese Produkte in den zu behandelnden Flüssigkeiten praktisch unlöslich. Kondensationspolymere aus Formaldehyd und beispielsweise Harnstoff sind im Gegensatz dazu nicht vernetzt, doch besitzen sie unter bestimmten Herstellungsbedingungen auch nur sehr geringe Löslichkeit.

Aufgrund der relativ geringen Herstellungskosten aller die-

ser hochdispersen Kondensationspolymeren brauchen sie nicht regeneriert zu werden und stellen daher eine wesentliche Bereicherung der Sorptionstechnik auf dem gewerblichen Genussmittel- und Nahrungsmittelsektor dar.

Das erfindungsgemäss besonders bevorzugte Sorptionsmittel lässt sich gemäss A. Renner «Die makromolekulare Chemie», 120 (1968), Seiten 68 bis 86, relativ einfach aus Melamin (2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin) und Formaldehyd herstellen. Durch Steuerung der Fällungsbedingungen mit Hilfe verschiedener Schutzkolloide lässt sich die Oberflächenladung (Zeta-Potential) wie auch die Oberfläche und Korngrösse steuern.

Wesentlich dafür, dass man die mit erfindungsgemäss verwendeten Sorptionsmitteln angestrebten überlegenen Ergebnisse bekommt, sind einerseits die spezifische Oberfläche und andererseits die Oberflächenladung (Zeta-Potential). Das Zeta-Potential ist pH-abhängig und muss erfindungsgemäss im pH-Bereich zwischen 3 und 5 positiv sein, da dies allgemein der Behandlungsbereich von Säften pflanzlichen Ursprungs oder Gärungsprodukten derselben, wie Getränken, ist. Vorzugsweise beträgt das Zeta-Potential in dem pH-Bereich der Getränkebehandlung mindestens 5, besonders mindestens 30 mV. Weiter bevorzugte Bereiche für das Zeta-Potential sind +5 bis 70, besonders 35 bis 45 mV.

Erfindungsgemässe Sorptionsmittel können so hergestellt werden, dass sie nur eine geringe Quellfähigkeit in Wasser haben, so dass ihre Wirksamkeit mit steigenden spezifischen Oberflächen grösser wird. Bevorzugt liegt die spezifische Oberfläche zwischen 20 und 250 m²/g und bevorzugt oberhalb 50 m²/g.

Die mittlere Korngrösse der Sorptionsmittel liegt zweckmässig zwischen 1 und 50, vorzugsweise zwischen 1 und 10 µ, wie beispielsweise bei etwa 2 µ.

Die Vorteile von entsprechend ausgewählten erfindungsgemässen Sorptionsmitteln gegenüber bekannten, auf dem gleichen Gebiet eingesetzten Sorptionsmitteln können folgendermassen zusammengefasst werden:

1. In der behandelten Flüssigkeit, wie einem Getränk oder dergleichen, sind erfindungsgemäss verwendete Sorptionsmittel im Gegensatz zu bekanntermassen verwendeten Polyamiden, wie Nylon, Perlon oder Polyvinylpyrrolidon, unlöslich bzw. vom lebensmittelrechtlichen Standpunkt unbedenklich.

2. Im Hinblick auf die geringen Gesteungskosten brauchen erfindungsgemäss verwendete Sorptionsmittel im Gegensatz zu Polyvinylpyrrolidon nicht regeneriert zu werden. Dies ist nicht nur eine verfahrensmässige Erleichterung ihrer Handhabung, sondern auch aus lebensmittelrechtlichen Gründen bedeutsam, da das Regenerieren mit Laugen oder Säuren auch aus diesem Blickwinkel nicht unbedenklich ist.

3. Erfindungsgemäss verwendete Sorptionsmittel behalten in wässrigen Medien ihre für die Filtration äusserst günstige Gestalt und Grösse und verlegen nicht die in der Getränkeindustrie üblicherweise benutzten Filterschichten. Im Gegensatz dazu quillt Polyvinylpyrrolidon in Wasser und neigt in diesem gequollenen Zustand dazu, die Filter zu verstopfen.

4. Gegenüber bekannten Sorptionsmitteln besitzen nach der Erfindung verwendete den Vorteil, dass sie in ihren Eigenschaften bei der Herstellung ohne zusätzliche Kosten in sehr starkem Masse variiert werden können, so dass sie je nach der zu behandelnden Flüssigkeit hinsichtlich ihrer Eigenschaften optimal eingestellt werden können.

5. Speziell bei der Behandlung von Bier haben erfindungsgemäss verwendete Sorptionsmittel ausser der Gerbstoffadsorbierenden Wirkung noch eine eiweissstabilisierende Wirkung, die grösser als bei den bisher für diesen Zweck bekannten Gerbstoffadsorptionsmitteln ist.

Technologisch können erfindungsgemäss verwendete Sorptionsmittel unter anderem für folgende Verfahren der Getränkeherstellung benutzt werden:

Zur Beschleunigung der Reifung und Klärung von Gärungsgetränken, bei der Filtration von Gärungsgetränken (Zudosierung im Durchlauf), wofür erfindungsgemäss verwendete Sorptionsmittel besonders gut geeignet sind, beim Umdruckverfahren (Brauerei), in kombinierter Anwendung mit aktivierten Kie-selsäuren (Eiweissstabilisierungsmitteln) oder Enzymen, beim Kochen der Würze (Brauerei), beim Maischen (Brauerei), vor oder während der Gärung bei der Weinerzeugung, bei der Behandlung von Jungwein und gealtertem Wein und bei der Entfernung überhöhter Gerbstoffgehalte aus Fruchtsäften.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung und sollen die Sorptionswirkung einiger erfindungsgemässer Sorptionsmittel auf Polyphenole zeigen.

Für die folgenden Beispiele wurden 6 verschiedene Melamin-Formaldehydharze genau nach der in A. Renner «Die makromolekulare Chemie», 120 (1968), Seiten 68 bis 86 für das Produkt a angegebenen Vorschrift unter verschiedenen Fällungsbedingungen hergestellt. Hierbei wurde nur das Schutzkolloid variiert. In der folgenden Tabelle ist jeweils die Schutzkolloidmenge in Prozent bezogen auf das Fertigprodukt angegeben.

Als CMC wurde eingesetzt Antisol HS der Firma Wolff Walsrode. Polyvinylalkohol wurde von Schuchard (BO 096) bezogen, die verwendete Gelatine war von Merck, Nr. 4072.

Tabelle I
Melamin-Formaldehydharze

Nr.	Schutzkolloid	Spez. Oberfläche m ² /g	durchschnittl. Korngrösse µ	durchschnittl. Zeta-Potential, mV	
				pH 4,5	pH 3,5
1	2% CMC	36,4	5	+25,0	+41,0
2	8% CMC	104,5	2	+36,0	+38,0
3	2% PVA	25,9	10	+41,0	+40,0
4	8% PVA	56,2	5	+37,0	+40,0
5	2% Gelatine	72,6	5	+38,0	+41,0
6	8% Gelatine	121,2	2	+34,0	+36,0

In den nachfolgend beschriebenen Beispielen wird die Wirkung dieser 6 Harze auf Bier, Wein und eine weinähnliche Modellösung untersucht. Bei Bier wurde die Verringerung des Anthocyanogehaltes gemessen, da der überwiegende Teil der im Bier vorliegenden Polyphenole Anthocyanogene sind, weshalb dieser Wert als repräsentativ für die gesamten Polyphenole angesehen werden kann.

Bei Weinen und Säften verhält sich dies anders, hier sind nur 20 bis 40% der gesamten Polyphenole Anthocyanogene, weshalb hier eine Methode zur Messung der gesamten Polyphenole angewendet wurde. Es handelt sich dabei um die Bestimmung der Polyphenole anhand ihrer Blaufärbung mit dem Folin-Ciocalteux-Reagenz («Die Wein-Wissenschaft», 29, 1974, Heft 5, Seiten 241 bis 253).

Um die Werte vergleichen zu können, wurden überall gleiche Mengen angewendet, auch bei den zum Vergleich herangezogenen Produkten PVPP und Nylon 66.

In Beispiel 5 werden zur Verdeutlichung der Tatsache, dass nicht nur die genannten hochdispersen und vernetzten MF-Harze erfindungsgemäss angewendet werden können, sondern auch andere Formaldehyd-Kondensationspolymere sich für diesen Zweck eignen, Untersuchungsergebnisse eines im Handel befindlichen hochdispersen Harnstoff-Formaldehydharzes (HF-Harz) wiedergegeben.

Beispiel 1

Jeweils 100 ml Bier wurden mit 100 mg des Behandlungsmittels 1 Stunde lang geschüttelt, dann abfiltriert und unter-

sucht. Ausser der Abnahme des Anthocyanogehaltes, in Prozent bezogen auf den Wert des unbehandelten Bieres, wurde auch die Ammonsulfat-Fällungsgrenze (in ml gesättigter Ammonsulfatlösung) bestimmt. Diese ist bekanntlich ein Mass für die Eiweissstabilität des Bieres. Die Werte zeigen, dass die Sorptionsmittel nach der Erfindung auch eine gewisse eiweissstabilisierende Wirkung haben. Die Ammonsulfat-Fällungsgrenze des unbehandelten Bieres lag bei 1,50 ml.

Tabelle II
Anwendung in Bier

Produkt	Anthocyanogenabnahme %	Ammonsulfat-Fällungsgrenze ml
1	19	2,70
2	40	1,85
3	35	1,90
4	43	2,30
5	46	2,00
6	57	2,35
Nylon 66 (Polyhexamethylenadipamid)	15	1,80

Beispiel 2

Jeweils 25 mg des Harzes Nr. 2 und von PVPP, bezogen auf 100 ml Würze mit 12% Extrakt, wurden einer fertig gehopften Würze zugegeben, wonach die Würze 2 Stunden lang gekocht wurde. Die Anthocyanogehalte der behandelten sowie der unbehandelten, aber ebenfalls gekochten Würze wurden gemessen. Der Unterschied zwischen PVPP und dem erfindungsgemässen Sorptionsmittel war sehr beträchtlich.

Tabelle III
Anwendung in Bierwürze

Produkt	Anthocyanogenabnahme %
Versuchsprodukt 2	71
PVPP	29

Beispiel 3

Ein sehr gerbstoffreicher, italienischer Weisswein wurde mit den erfindungsgemässen Sorptionsmitteln und mit Nylon 66 behandelt. Der Gesamtpolyphenolgehalt des Weines war 680 mg/l, der Anthocyanogehalt 195 mg/l. Auch hier wurden jeweils 100 ml Wein mit 100 mg des Behandlungsmittels 1 Stunde lang geschüttelt, dann abfiltriert. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle IV
Anwendung in Wein

Produkt	Polyphenolabnahme %
1	15
2	20
3	12
4	16
5	10
6	18
Nylon 66	7

Beispiel 4

Eine tanninhaltige, weinähnliche Modellösung wurde mit

den erfindungsgemässen Sorptionsmitteln und mit Nylon 66 behandelt. Die Modellösung wurde wie folgt hergestellt: Eine 10%ige Lösung von Alkohol in Wasser, die 5 g/l Äpfelsäure enthielt, wurde mit Kaliumcarbonat auf einen pH-Wert von 3,5 eingestellt. In dieser Lösung wurden zunächst 500 mg Gelatine (Goldblatt-Gelatine von Merck) aufgelöst. Danach wurden 500 mg Tannin zugesetzt. Die Lösung wurde ca. 1 Stunde lang gerührt und dann der Niederschlag abfiltriert (Eiweiss und Gerbstoff bilden einen Niederschlag, bis sich ein Lösungs-gleichgewicht eingestellt hat).

Die fertige Lösung hatte einen Tanningehalt von 182,4 mg/l. Es wurden wiederum auf jeweils 100 ml Lösung 100 mg des Sorptionsmittels gegeben, 1 Stunde geschüttelt und dann abfiltriert.

Tabelle V
Anwendung in Modellösung

Produkt	Polyphenolabnahme % (Tanninabnahme)
1	23,4
2	35,9
3	31,7
4	41,5
5	27,8
6	39,3
Nylon 66	19,5

Beispiel 5

Als Beispiel für ein Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationspolymeres (HF-Harz) wurde das Handelsprodukt Pergopak M (Hersteller Ciba-Geigy AG) untersucht. Bei diesem Produkt handelt es sich nach Angaben des Herstellers um ein Kondensationspolymer aus Harnstoff und Formaldehyd, das praktisch frei von anorganischen Substanzen ist. Die Primärteilchen, welche nahezu kugelförmig sind, haben eine Grösse von 0,1 µ. Sie sind zu Partikeln agglomeriert, deren Grösse ca. 4 bis 6 µ beträgt. Der Hersteller bezieht sich bei diesen Angaben auf die Untersuchungen von A. Renner «Die makromolekulare Chemie», 149 (1971), Seiten 1 bis 27.

Von den sonstigen Angaben des Herstellers ist für die hier durchgeführten Untersuchungen noch von Bedeutung die spezifische Oberfläche, die mit grösser oder gleich 20 m²/g angegeben wird. An dem untersuchten Muster wurden 25,6 m²/g gemessen. Das Zeta-Potential war bei pH 3,5 + 20,0 bei pH 4,5 + 15,5 mV.

Die Gerbstoffadsorptionswirkung des Pergopak M wurde in einer weinähnlichen tanninhaltigen Modellösung mit 533 mg Tannin/l mit dem Harz Nr. 1 verglichen.

Tabelle VI

Produkt	Polyphenolabnahme %
MF-Harz-Versuchsprodukt Nr. 1	17,8
Pergopak M	13,9

Man muss davon ausgehen, dass auch bei den Harnstoff-Formaldehydharzen eine grosse Variationsbreite der Herstellungsbedingungen gegeben ist und sich ohne Zweifel auch dabei die Herstellung für den speziellen Anwendungszweck der Gerbstoffadsorption wie bei den Melamin-Formaldehydharzen gezielt einstellen lässt. Das Produkt Pergopak M ist als Weisspigment für die Papierherstellung produziert worden, es ist daher nicht zu erwarten, dass es für den hier untersuchten Zweck bereits die optimalen Eigenschaften besitzt.