


 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ³ : C09B 61/00; A61K 7/00; A23L 1/275; D06P 1/34	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 82/00035 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 7. Januar 1982 (07.01.82)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE81/00089 (22) Internationales Anmeldedatum: 11. Juni 1981 (11.06.81) (31) Prioritätsaktenzeichen: P 30 23 178.8 (32) Prioritätsdatum: 20. Juni 1980 (20.06.80) (33) Prioritätsland: DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): DRA- GOCO GERBERDING & CO. GMBH [DE/DE]; Dragocostraße 1, D-3450 Holzminden (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HOFFMANN, Paul [DE/DE]; Wiesenweg 35, D-3450 Holzminden (DE). (74) Anwälte: DEUFEL, Paul et al.; Siebertstraße 4, Postfach 860 720, D-8000 München 86 (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BR, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK, FR (europäisches Patent), GB (europäisches Pa- tent), JP, NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht Mit dem internationalen Recherchenbericht
(54) Title: NATURAL FOOD COLORANT		
(54) Bezeichnung: NATÜRLICHER GENIEßBARER FARBSTOFF		
(57) Abstract		
A colorant, characterized by the RF spectrum given in figure 1, is prepared as follows: the husks of coloured beans or soya are ground, particularly black beans, the colorant released is extracted, with water or with an aqueous acid, if necessary after a slight acidification the extract obtained is separated from the husk residues, the solution is concentrated and if necessary, the product obtained is dried. The colorant is used, particularly for the colouration of food products and confectionery, beverages, pharmaceutical and cosmetic products as well as for the colouration of textile materials, paper and leather.		

(57) Zusammenfassung

Ein natürlicher genießbarer Farbstoff, gekennzeichnet durch das IR-Spektrum gemäß Figur 1, das Verfahren zu seiner Herstellung indem man die Schalen farbiger Bohnen oder Sojabohnen, insbesondere schwarzer Bohnen, zerstört, den freigesetzten Farbstoff, gegebenenfalls nach schwachem Ansäuern, mit Wasser oder einer wässrigen Säure extrahiert, den erhaltenen Extrakt von Schalenresten trennt und die Lösung in an sich bekannter Weise konzentriert und gegebenenfalls trocknet sowie die Verwendung des Farbstoffes, insbesondere für die Farbgebung von Lebens- und Genußmitteln, Getränken, pharmazeutischen und kosmetischen Erzeugnissen, sowie zur Färbung von Textilien, Papier und Leder.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AT	Österreich	KP	Demokratische Volksrepublik Korea
AU	Australien	LI	Liechtenstein
BR	Brasilien	LU	Luxemburg
CF	Zentrale Afrikanische Republik	MC	Monaco
CG	Kongo	MG	Madagaskar
CH	Schweiz	MW	Malawi
CM	Kamerun	NL	Niederlande
DE	Deutschland, Bundesrepublik	NO	Norwegen
DK	Dänemark	RO	Rumänien
FI	Finnland	SE	Schweden
FR	Frankreich	SN	Senegal
GA	Gabun	SU	Sowjet Union
GB	Vereinigtes Königreich	TD	Tschad
HU	Ungarn	TG	Togo
JP	Japan	US	Vereinigte Staaten von Amerika

- 1 -

1 Natürlicher geniessbarer Farbstoff

5

Gegenwärtig werden für Lebensmittel, Genussmittel, Getränke, pharmazeutische und kosmetische Erzeugnisse überwiegend synthetische Farbstoffe verwendet. Da einige
10 dieser Farbstoffe physiologisch nicht unbedenklich sind und der Verbraucher umweltbewusster geworden ist, geht der Trend zu natürlichen Farbstoffen. Dieser Trend wird auch gefördert durch die Gesetzgebung und Rechtsprechung auf dem Gebiet des Lebensmittelrechts in allen Ländern
15 der Erde.

4 Soweit für die oben genannten Erzeugnisse bereits natürliche Farbstoffe aus Blüten oder Früchten, z. B. aus Hibiskusblüten oder aus Holunderbeeren, verwendet
20 werden, sind diese durch Extraktionsverfahren gewonnen worden und weisen den Nachteil auf, dass sie nicht ausreichend thermo- und lichtstabil sind und sich nur schwer standardisieren lassen.

25 Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass der aus natürlichen Grundstoffen erhältliche Farbstoff gemäss dem in Figur 1 und 2 dargestellten IR-Spektrum die vorstehend beschriebenen Nachteile beseitigt. Versuche haben ergeben, dass mit diesem Farbstoff bearbeitete Erzeug-
30 nisse auch nach einjähriger Lagerung bei Tageslicht und



- 2 -

- 1 Zimmertemperatur keinerlei farbliche Änderungen auf-
weisen. Auch höhere Temperaturen, wie sie beispiels-
weise in den Tropen auftreten, beeinflussen die Farb-
qualität nicht. Der Farbstoff zeigt bei auf diesem
5 Gebiet normaler Verdünnung ein kräftiges rot, und die
Färbungen mit ihm können, je nach Konzentration, von
rosa bis tief dunkelblau-rot eingestellt werden, wie
die folgende Tabelle zeigt:

10

Tabelle I

Färbung 0,1%iger Lösungen des Farbstoffes in H_2O (Farb-
stoff mit Zitronensäure extrahiert)

15

pH 1,0 : schönes kräftiges rot ohne Lilastich (mit
HCl angesäuert)

pH 3,0 : rot mit leichtem Lilastich

pH 4,0 : rot mit leichtem Lilastich, aber kräftiger als
20 bei pH 3,0

pH 5,6 : rot mit Lilastich, auberginefarben

pH 7,0 : braun-grün (mit NH_4OH eingestellt)

pH 9,0 : grün

pH 12,0 : grün mit Gelbstich (mit NaOH eingestellt)

25

Nach dem Alkalisch stellen und erneutem Ansäuern lässt
die Farbintensität nach und ändert sich in orange
(pH 4,0).

- 30 Eine 10%ige Farbstofflösung ist kräftig auberginefarben
(pH 5,5).



- 3 -

- 1 Für Färbungszwecke auf dem Lebensmittelsektor eignen
sich folgende Konzentrationen:

blass rosa: 0,05%ige Lösung pH 4,5

- 5 kräftig rot: 0,35%ige Lösung pH 4,5

tief rot: 0,55%ige Lösung pH 4,5

- Eine auf 50 Brix eingeeengte und dann sprühgetrocknete
Lösung ergibt ein Pulver von fast schwarz-violetter
10 Färbung.

Es ist bemerkenswert, dass die Farbstofflösung auch bei
normalem Atmosphärendruck und 100°C eingeeengt werden
kann, ohne dass der Farbstoff zerstört wird.

15

- Das Verfahren zur Herstellung des Farbstoffes geht von
farbigen Bohnen oder Sojabohnen, besonders von den schwarz
gefärbten Kulturformen der gewöhnlichen Bohnen (*Phaseolus*
vulgaris) aus, die in Südamerika eines der Grundnahrungs-
20 mittel der einheimischen Bevölkerung sind. Dieses Aus-
gangsmaterial ist gegenüber anderen natürlichen Farb-
stoffgrundlagen oder dem Ausgangsmaterial für synthe-
tische Farbstoffe erheblich billiger. Es können als
Ausgangsmaterial die Schalen aller gefärbten Varietäten
25 der Gattungen *Dipteryx*, *Dolichos*, *Phaseolus*, *Vicia*,
Vigna und *Glycine* verwendet werden. Neben der schon
erwähnten *Phaseolus vulgaris* seien noch die Feuer-
bohnen (*Phaseolus coccineus*) und *Phaseolus caracalla*
besonders genannt.

- 4 -

1 Das Verfahren weist folgende Grundschrirte auf:

- 5 a) Die Schalen der erwähnten schwarzen ungekochten aber zweckmässig kurz eingeweichten Bohnen oder deren
Pulver werden mit soviel schwach saurem Wasser, vorzugsweise der wässrigen Lösung einer Oxycarbonsäure, dass eine gut rührfähige Suspension entsteht, einige Zeit gekocht. Der pH-Wert sollte nach 10- bis 15-minütigem Kochen auf etwa 5 bis 5,5 stehen.
- 10 b) Nach Abkühlen auf die für die nachfolgende Verfahrensstufe zweckmässige Temperatur werden die Zellwände der Bohnenschalen wenigstens teilweise zerstört, um den Farbstoff freizusetzen. Die Zellwandzerstörung erfolgt in an sich bekannter Weise durch enzymatischen
15 Abbau, Vermahlen unter tiefen Temperaturen, gegebenenfalls unter Zusatz von Trockeneis und/oder feinteiligem Aluminiumoxid oder durch Autoklavieren unter erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur, oder durch Hochdruckextraktion mit überkritischen Gasen, z.B. CO₂,
20 oder durch Flüssig-flüssig-Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln, z.B. Methanol.
- 25 c) Die erhaltene Suspension wird wieder auf einen pH-Wert von etwa 4 bis 4,5 gebracht, wozu erforderlichenfalls etwas Säure zugegeben wird. Es ist vorteilhaft, dann kurz aufzukochen, was jedenfalls bei enzymatischem Abbau zur Enzymzerstörung angebracht ist, aber auch dazu dient, den Farbstoff weitgehendst aus
30 den Zellen herauszulösen.

- 5 -

1 d) Die erhaltene Suspension wird in Schalenrückstände
einerseits und die Farbstofflösung andererseits ge-
trennt, was durch Absieben, Filtrieren oder Zentri-
fugieren und dergleichen erfolgen kann und

5

e) die Farbstofflösung wird in an sich bekannter Weise
eingeengt, gegebenenfalls bis zur Trockne, was durch
Konzentration, insbesondere im Vakuum, oder durch
Sprühtrocknen erfolgen kann.

10

Der Verfahrensschritt a) kann auch mit ganzen Bohnen,
die gegebenenfalls gekocht und/oder zerkleinert sind,
durchgeführt werden. Das Ergebnis ändert sich dadurch
nicht grundsätzlich. Bei enzymatischem Zellwandabbau
15 werden, ebenso wie beim Abbau durch Autoklavieren, be-
vorzugt die Zellwände der Bohnenschalen angegriffen.
Die grössere zu verarbeitende Menge erfordert jedoch
zweckmässig ein zweifaches Aufkochen in der Stufe a),
wodurch das Verfahren aufwendiger wird. Bei Zellzer-
20 störung durch Vermahlen ganzer Bohnen ist natürlich
die Farbstoffkonzentration im Gesamtbrei sehr viel
geringer und die Aufkoch- und Extraktionsstufen müssen
mehrfach wiederholt werden, was insgesamt ein weniger
elegantes Verfahren bietet. Da mechanische Schälmaschinen
25 für Hülsenfrüchte bekannt sind und die beim Schälen an-
fallenden Bohnenkerne für anderweitige Verwendung, z. B.
als Bohnenmus zur Verfügung stehen, ist die Verwendung
von Bohnenschalen als Ausgangsmaterial hochgradig bevor-
zugt. Beim Schälen soll auch die dicht unter der Schale
30 sitzende oberste Schicht der Bohnen noch mit abgenommen



- 1 werden, da diese ebenfalls noch Farbstoff enthält.
Übliche Schälmaschinen ziehen etwa 10 % der Masse des
Kernes mit ab. Als Ausgangsmaterial eignen sich auch
sehr gut der als Rückstand beim Entschälen schwarzer
5 Bohnen für weisses Bohnenmus anfallende Schalenstaub.
Als Entschälmaschine hat sich die vertikale Schleif-
maschine für Reis, Getreide und Hülsenfrüchte, Typ DSRD,
der Firma Bühler-Miag bewährt.
- 10 Zum Ansäuern in den Stufen a) und c) eignen sich ins-
besondere schwächere organische Säuren, wobei Oxycarbon-
säuren, insbesondere Zitronensäure bevorzugt sind. Es
kann jedoch auch z. B. HCl eingesetzt werden, wenn dies
auch nicht bevorzugt ist. Zu nennen ist auch Ascorbin-
15 säure als gut geeignet.

- Der entscheidende Schritt des vorliegenden Verfahrens
ist die Zerstörung der Zellwände der Bohnenschlaen in
einem Ausmass, das dem Farbstoff den Durchtritt durch
20 die Zellwände gestattet. Die Verwendung von Säureamylase
bei diesem Verfahrensschritt hat den weiteren Vorteil,
dass die von Stärkepartikeln umgebenen Zellwände leicht
und schnell hinreichend aufgebrochen werden und somit
der in der Zelle enthaltene Farbstoff in besonders guter
25 Ausbeute isoliert werden kann.

- Der verfahrensgemäss hergestellte Farbstoff kann sowohl
als Lösung als auch durch bekannte Verfahren auf eine
vom Anwender gewünschte Trockensubstanz, z. B. 60 %,
30 eingeeignet oder pulverförmig auf den Markt gebracht werden.

- 7 -

1 Die Intensität der Farbgebung kann bei allen einzu-
färbenden Produkten in einfacher Weise durch Änderung
der Farbstoffmenge variiert, aber auch wie in Tabelle I
gezeigt durch das pH beeinflusst werden.

5

Die Konstitution des Farbstoffes ist durch das beige-
fögte IR-Spektrum definiert. Die wesentlichen physi-
kalischchemischen Eigenschaften, insbesondere die Wärme-
und Lichtbeständigkeit unterscheiden den Farbstoff von
10 den bekannten Anthocyanen und deren Glykosiden, so dass
angenommen werden muss, dass es sich um einen speziellen
Farbstoff oder einen Komplex handelt, der durch die
spezielle Herstellungsweise modifiziert und stabilisiert
wird.

15

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung:

Beispiel 1

20 Dieses Beispiel zeigt die Gewinnung des Farbstoffes
aus den Schalen schwarzer Bohnen.

1000 g schwarze Bohnen werden mechanisch geschält, wobei
250 g Schale gewonnen werden, die für das weitere Ver-
25 fahren benötigt werden. Das rückständige Bohnenmus wird
abgesondert und steht für anderweitige Verwendung zur
Verfügung. Beim Schälen wird auch noch die oberste,
deutlich gefärbte Schicht des Bohnenkernes selbst mitab-
geschliffen. Zum Schälen wird eine handelsübliche Labor-
30 maschine, wie sie für das Schälen von Hülsenfrüchten be-
kannt sind, eingesetzt.



1 Die erhaltenen 250 g Schalen werden mit einem Gemisch aus 2 l Wasser und 0,5 g pulverisierter kristallisierter Zitronensäure 10 Minuten lang gekocht, wodurch der pH-Wert auf 5 bis 5,5 gebracht wird.

5

Das erhaltene Gemisch wird auf eine Temperatur von 53 bis 56°C abgekühlt, um die optimalen pH- und Temperaturwerte für die nachfolgende Enzymbehandlung zu liefern.

10 Dem Gemisch wird unter Beibehaltung der Temperatur 0,5 g Säureamylase (Röhm Pharma GmbH) hinzugefügt, wobei die Inkubationszeit 30 Minuten beträgt.

15 Dann werden dem Gemisch 14 g Zitronensäure 50%ig zugesetzt und das ganze anschliessend 5 Minuten lang gekocht, um die Enzymaktivität zu stoppen. Der pH-Wert nach dem erneuten Säurezusatz beträgt ca. 4.

20 Die so erhaltene Suspension wird dann durch ein Haarsieb abgeseiht und die erhaltene Lösung im Vakuum (40 Torr) eingeeengt oder sprühgetrocknet.

25 Der erhaltene Farbstoff hat in 0,1%iger wässriger Lösung (pH 4) eine kräftig rote Färbung mit leichtem Lilastich.

Der sprühgetrocknete Farbstoff ist schwarz-violett gefärbt.

30

1 Beispiel 2

Beispiel 1 wurde mit dem Schalenstaub, der als Neben-
produkt beim Entschälen von Bohnen zur Herstellung von
5 weissem Bohnenmehl anfällt, wiederholt.

Bei Verwendung von 250 g Schalenstaub wurde identisch
wie in Beispiel 1 gearbeitet, jedoch wurden die 250 g
Schalenstaub mit einem Gemisch aus 1 l Wasser und 0,5 g
10 pulverisierter kristallisierter Zitronensäure 10 Minuten
lang gekocht und dann wie in Beispiel 1 beschrieben
weiterverarbeitet. Es ergab sich der gleiche Farbstoff.
Es wird praktisch der gesamte Farbstoff aus den Schalen
entfernt, wenn der Zellaufschluss hinreichend durch-
15 greifend ist. Bei Verwendung von Zitronensäure beträgt
die Ausbeute ca. 2 bis 2,5 % des eingesetzten Schalen-
gewichtes.

Die Wiederholung von Beispiel 1 mit Ascorbinsäure an-
20 statt Zitronensäure in der gleichen Menge ergab eine
Ausbeute von 1,8 bis 2,0 %.

Beispiel 3

25 2000 g schwarze Bohnen werden mechanisch geschält, wo-
bei 500 g Schalen gewonnen werden, die für das weitere
Verfahren benötigt werden. Das rückständige Bohnenmus
wird abgesondert und steht für anderweitige Verwendung
zur Verfügung. Beim Schälen wird auch noch die oberste,
30 deutlich gefärbte Schicht des Bohnenkernes selbst mit

- 10 -

- 1 abgeschliffen. Zum Schälen wird eine handelsübliche Labormaschine, wie sie für das Schälen von Hülsenfrüchten bekannt sind, eingesetzt.
- 5 Die erhaltenen 500 g Schalen werden mit 2,5 l Wasser angesetzt und diese wässrige Suspension mit einer Oxycarbonsäure behandelt, wobei der pH-Wert auf 4 eingestellt wird. Der Autoklavivorgang wird über einen Zeitraum von einer Stunde bei einem Druck von 150 bar
- 10 und einer Temperatur von 80°C durchgeführt. Die weitere Verarbeitung erfolgt wie im Beispiel 1. Die Ausbeute beträgt ca. 2 %. Als Oxysäure wurde bei einem Versuch Zitronensäure, bei einem weiteren Versuch Ascorbinsäure und bei einem dritten Versuch Weinsäure verwendet.
- 15 Es ergaben sich praktisch die gleichen Ergebnisse.

Die folgenden Beispiele erläutern die Anwendung des Farbstoffes:

20

I - Hartbonbons

	8,58	l	Wasser
25	26,0	kg	Zucker
	8,0	kg	Glucose (43 - 45°Be)
	0,375	kg	Zitronensäure
	0,037	kg	Aroma
	0,400	kg	Lebensmittelfarbstoff (5%ig gelöst in Wasser)
30	<u>43,40</u>		
	=====		

- 11 -

1 II - Wassereis

	2,5	kg Bindemittelmischung
	30,0	kg Kristallzucker
5	5,0	kg Stärkesirup 43°Be
	61,615	kg Wasser
	0,035	kg Zitronensäure
	0,850	kg Farbstofflösung (3%ig in Wasser)
	<hr/>	
10	100,000	kg Mischung
	<hr/>	

III - Limonadengetränk

15	13,32	l Zuckersirup 65%ig
	0,058	l Benzoesäure 30%ig
	0,072	l Zitronensäure 50%ig
	0,100	kg Aroma
20	0,850	l Farbstofflösung 2,5 Gew.-%ig in Wasser

IV - Bitter-Aperitif (alkoholhaltig) Typ. "Campari"

	29,5	l Sprit 96 Vol.%
25	43,1	l Wasser
	22	l Zuckerlösung 65%ig
	3,0	l Cocktail-Bitter-Essenz
	0,8	l Zitronensäure 50%ig
	4	l Farbstoff 5%ig, gelöst in Wasser
30	1102,4	l
./.	2,4	l Kontraktion
	<hr/>	
	100,0	l Fertigware
	<hr/>	



- 12 -

1 V - Weingummi

- 5 1: 75,00 g Gelatine, 180° Bloom
5,00 g Agar
210,00 g Wasser
- 10 2. 68,00 g Wasser
290,00 g Kristallzucker
330 g Glucosesirup, 45°Be
10,00 g Glycerin
35,00 g Zitronensäure 50%ig in Wasser
12... g Farbstofflösung 5%ig in Wasser
- 15 1035,00 g
=====

Arbeitsanleitung:

20 Zu 1.: 5,0 g Agar in 210,0 g Wasser lösen und kurz
aufkochen. Lösung auf 75°C abkühlen und 75,0 g
Gelatine zusetzen.

25 Zu 2.: 290,0 g Kristallzucker in 80,0 g Wasser lösen
und aufkochen.
330,0 g Glucosesirup zugeben und auf 118°C
kochen.

30 Die Kochlösung abkühlen auf 70°C. Dann Gelatine-
Agar-Lösung zugeben und 10,0 g Glycerin.



- 13 -

- 1 Bei 65°C Temperatur der Weingummimasse werden die angegebene Menge Säure und Farbe und nach Belieben Aroma untergemischt.

5. Ausführungsbeispiele

VI - Schaschliksauce (Tomatenketchup)

	8,0	g	Citronensäure
	10,0	g	Senf (mittelscharf)
10	25,0	g	Kochsalz
	30,0	g	Stärke 3818, Fa. Maizena
	100,0	g	Essig 10%
	100,0	g	Puritose (Glukosesirup) Fa. Maizena
	130,0	g	Zucker
15	8,5	g	Farbstofflösung (3%ig in Wasser)
	588,5	g	Wasser
	<hr/>		
	1000,0	g	
	=====		

- 20 Der Einsatz des erfindungsgemässen Farbstoffes ermöglicht die Einsparung von Tomatenmark. Farbstoff und Tomatenmark können aber beliebig gemischt werden.

VII - Salatmayonaise (Dressing)

25	1,0	%	Kochsalz
	1,5	%	Zucker
	2	%	Senf
	5	%	Essig 10%ig
30	5,5	%	Mayomil M (Fa. Schmidt)
	6	%	Eigelb
	28,15	%	Wasser
	0,85	%	Farbstoff (3%ig in Wasser)
	50	%	Speiseöl
	<hr/>		
35	100	%	
	=====		



- 14 -

1 VIII - Fruchtzubereitung

	0,4 %	Frimulsion IQU
	30	% Frucht
5	42	% Zucker
	12	% Glucosesirup
	0,4 %	Natriumzitrat
	15,2 %	Wasser
	<hr/>	
	100	%
10	<hr/>	

Die so hergestellte Fruchtzubereitung wird je nach Verwendungszweck mit dem erfindungsgemässen Farbstoff eingefärbt.

15

IX - Papier

In einer 1%igen wässrigen Lösung, die vorzugsweise einen pH-Wert von 4,5 aufweist, wird das Papier durch einmaliges Eintauchen und anschliessende Trocknung gefärbt. Dies ergibt einen intensiv roten Farbton. Farbtonänderungen können durch Verschiebung des pH-Wertes bewirkt werden.

25

1

Patentansprüche

- 5 1. Natürlicher geniessbarer Farbstoff, insbesondere für die Farbgebung von Lebens- und Genussmitteln, Getränken, pharmazeutischen und kosmetischen Erzeugnissen, gekennzeichnet durch das IR-Spektrum gemäss Figur 1 und Figur 2.
- 10 2. Verfahren zur Herstellung des Farbstoffes nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Zellen der Schalen farbiger Bohnen oder Sojabohnen, insbesondere schwarzer Bohnen, zerstört, den freigesetzten Farbstoff, gegebenenfalls nach schwachem Ansäuern, mit Wasser oder einer wässrigen Säure extrahiert, den erhaltenen Extrakt von Schalenresten trennt und die Lösung in an sich bekannter Weise konzentriert und gegebenenfalls trocknet.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Zerstörung der Zellen durch Behandlung mit einem geeigneten Enzym durchführt.
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Extraktion mit der wässrigen Lösung einer schwachen organischen Säure, insbesondere einer Oxycarbonsäure durchführt.
- 25 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Extraktion mit wässriger Zitronensäure durchführt.
- 30



- 16 -

- 1 6. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekenn-
zeichnet, dass man die Bohnenschalen zur Vorberei-
5 tung für die Zellzerstörung mit verdünnter wässriger
saurer Lösung, insbesondere Lösungen einer organischen
Säure, kocht und gegebenenfalls auf den für die
enzymatische Zellzerstörung geeigneten pH-Wert und
die geeignete Temperatur bringt.
- 10 7. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekenn-
zeichnet, dass man nach der Zellzerstörung und vor
dem Konzentrieren weitere Säure zusetzt.
- 15 8. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,
dass man als Enzym Säureamylase verwendet.
- 20 9. Verfahren zur Herstellung des Farbstoffes nach An-
spruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man
- a) die Schalen von farbigen Bohnen oder von Soja-
bohnen oder deren Pulver mit so viel schwach
saurem Wasser, dass eine gut rührfähige Suspension
entsteht, einige Zeit kocht, wobei der pH-Wert
nach 10 bis 15-minütigem Kochen etwa 5 bis 5,5
betragen soll,
- 25 b) nach Abkühlen auf eine, für die nachstehend ange-
gebene Verfahrensstufe zweckmässige Temperatur
die Zellwände der Bohnenschalen in an sich be-
kannter Weise durch enzymatischen Abbau oder Ver-
mahlen bei tiefen Temperaturen oder durch Auto-
30 klavieren unter erhöhtem Druck und erhöhter

- 17 -

1. Temperatur zwecks Freisetzung des Farbstoffs
wenigstens teilweise zerstört,
- 5 c) die erhaltene Suspension mittels Säurezusatz
wieder auf einen pH-Wert von etwa 4 bis 4,5
bringt,
- d) die gemäss c) erhaltene Suspension in an sich
bekannter Weise in Schalenrückstände und Farb-
stofflösung trennt und
- 10 e) die Farbstofflösung in an sich bekannter Weise,
ggf. bis zur Trockne, einengt.
10. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,
dass man den Farbstoff sprühtrocknet.
- 15 11. Verwendung des Farbstoffs nach Anspruch 1 zur
Färbung von Textilien, Papier und Leder.

1/2

FIG.1

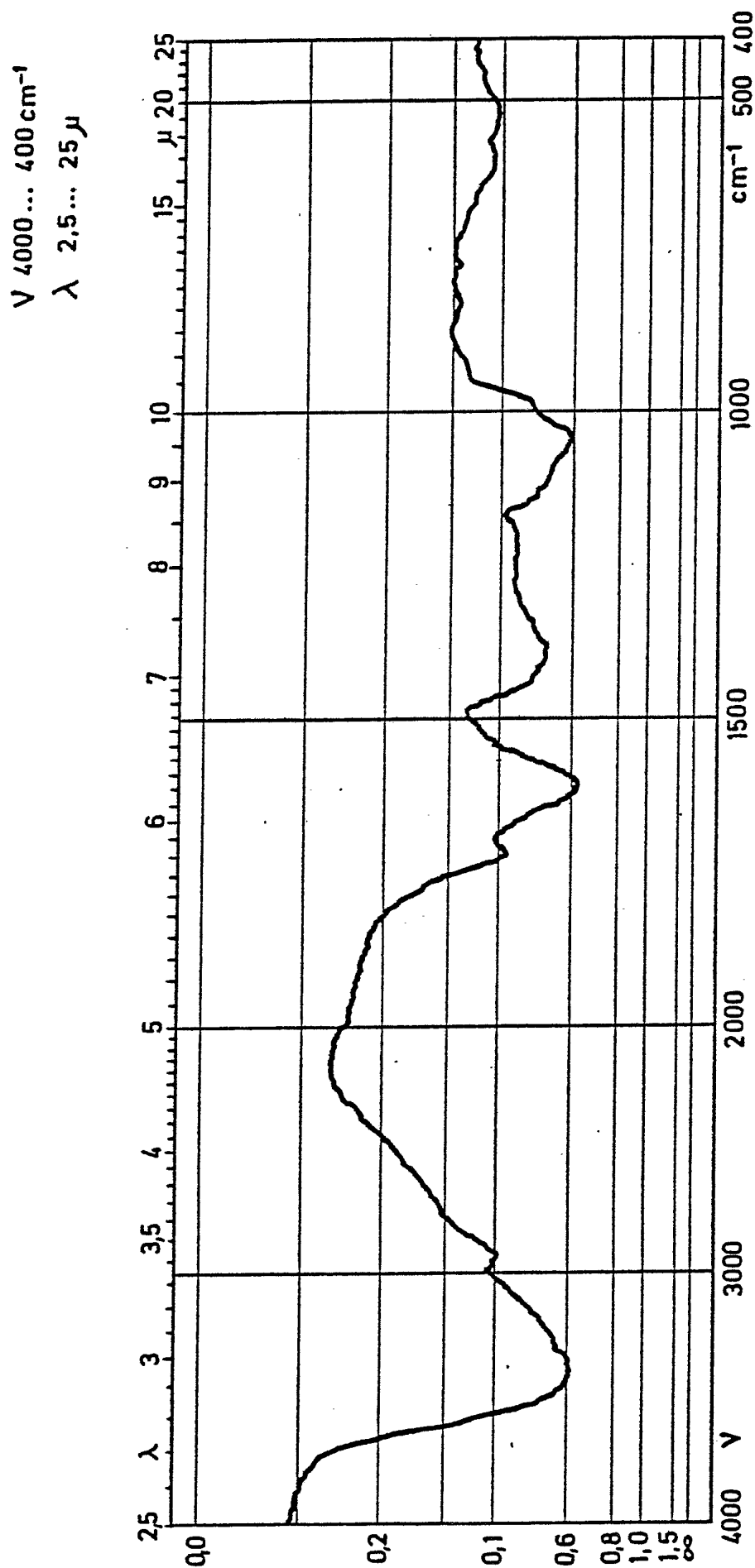
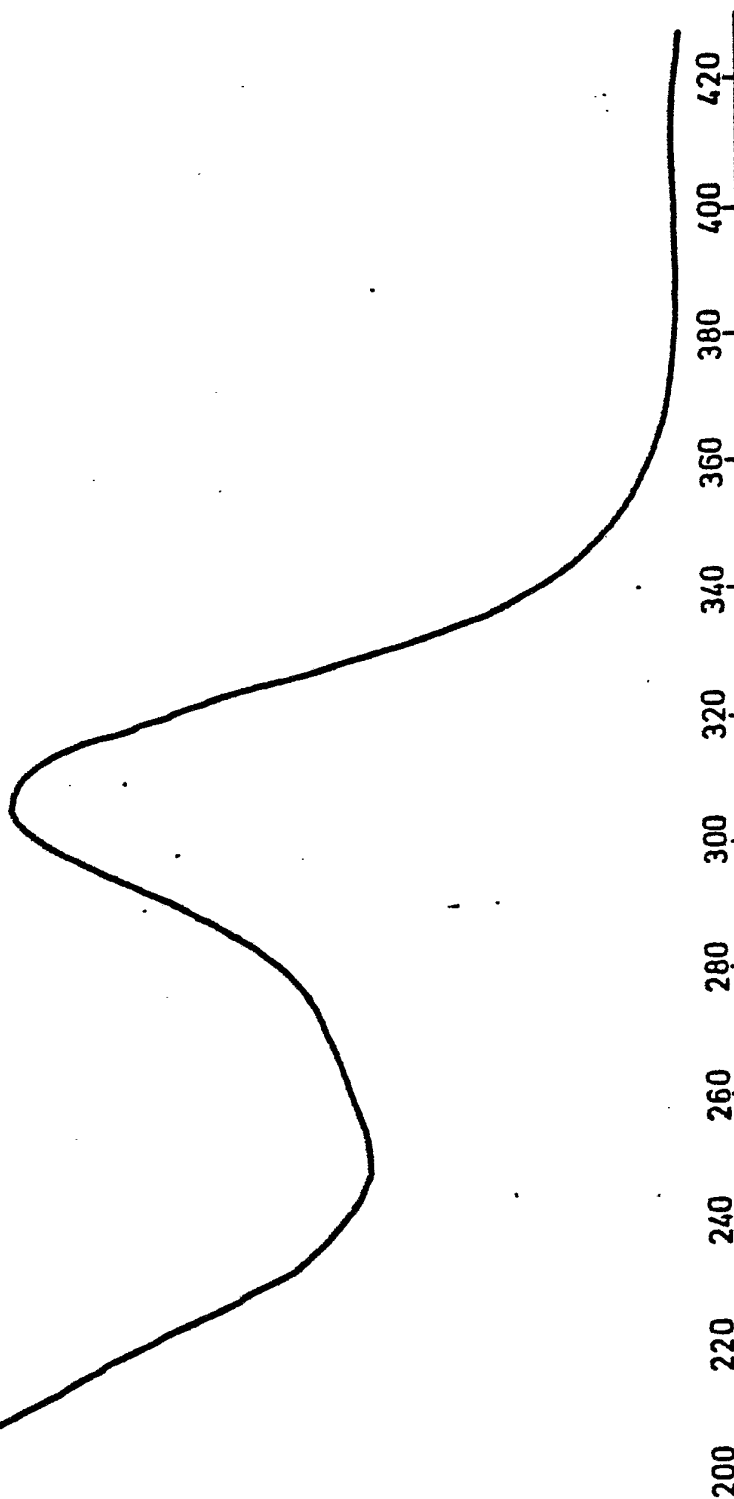


FIG. 2

$\lambda_{\max} = 518 \text{ nm}$
 $\varepsilon' = 1,08 \text{ cm}^2/\text{mg}$



SAMPLE	Lebensmittelfarbstoff	NOTES	mit Zitronensäure gepuffert	MODE	ABS	SCALE HIGH/LOW	2 / 0
ORIGIN				DERIVATIVE		RESPONSE	1
CONCENTRATION	$c' = 1 \text{ mg/ml}$			CONC FACT		FORMAT	2 0 nm/cm
PATHLENGTH	$s = 1 \text{ cm}$			BACKGROUND CORR.	2,0	SCAN SPEED	3 0 nm/min
SOLVENT	Dest. Wasser			SLIT		CYCLE TIME	min

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE 81/00089

I. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ³		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder sowohl nach der nationalen Klassifikation als auch nach der IPC Int.Cl.³: C 09 B 61/00; A 61 K 7/00; A 23 L 1/275; D 06 P 1/34		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁴		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl. ³	C 09 B 61/00; A 23 L 1/275; A 61 K 7/13; A 61 K 7/00; A 61 K 35/78	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁵		
III. ALS BEDEUTSAM ANZUSEHENDE VERÖFFENTLICHUNGEN¹⁴		
Art +	Kennzeichnung der Veröffentlichung, ¹⁵ mit Angabe, soweit erforderlich, der in Betracht kommenden Teile ¹⁷	Betr. Anspruch Nr. ¹⁸
A	DE, A, 761567, veröffentlicht am 14. Juli 1971. siehe Seiten 1-9 und Seite 3, Zeilen 5-22, M. Boucard ---	1, 2
A	DE, C, 70682, veröffentlicht am 04. Dezember 1892, siehe Seiten 1-2, M. Lehmann ---	1, 2
A	DE, C, 2112, veröffentlicht am 14. Februar 1878, siehe die ganze Seite 1, A. Michel ---	1, 2
A	Chemical Abstracts, Band 79, 06. März 1973, (Columbus, Ohio, US), siehe Seite 288, Zusammenfassung 124920a, JP, A, 7317825, 14. Juli 1971, Taito Co., Ltd. ---	1, 2
A	Chemical Abstracts, Band 72, 1970, (Columbus, Ohio, US), Yoshikura, Kazuko u.a. "Anthocyanins of the black soybean", siehe Seite 93, Zusammenfassung 63600c, Eiyo To Shokuryo 1969, 22(6), 367-70 (JA) ---	1, 2 ./.
+ Besondere Arten von angegebenen Veröffentlichungen: ¹⁵		
<p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert</p> <p>"E" frühere Veröffentlichung, die erst am oder nach dem Anmeldedatum erschienen ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die aus anderen als den bei den übrigen Arten genannten Gründen angegeben ist</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p>	<p>"P" Veröffentlichung, die vor dem Anmeldedatum, aber am oder nach dem beanspruchten Prioritätsdatum erschienen ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung die am oder nach dem Anmeldedatum erschienen ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben wurde</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung</p>	
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des tatsächlichen Abschlusses der internationalen Recherche ²		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts ²
29. September 1981		14. Oktober 1981
Internationale Recherchenbehörde ¹ EUROPÄISCHES PATENTAMT		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten ²⁰ G. L. M. Kruidenberg

III. ALS BEDEUTSAM ANZUSEHENDE VERÖFFENTLICHUNGEN (FORTSETZUNG DER ANGABEN VON BLATT 2)		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung, 16 mit Angabe, soweit erforderlich, der in Betracht kommenden Teile 17	Betr. Anspruch Nr. 18
A	US, A, 4204043, veröffentlicht am 20. Mai 1980, siehe Seiten 1-9, W.G. Schultz -----	1, 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No **PCT/DE81/00089**

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ³ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC <p style="text-align: center; margin: 5px 0;">Int.Cl.³ : C 09 B 61/00; A 61 K 7/00; A 23 L 1/275; D 06 P 1/34</p>																							
II. FIELDS SEARCHED <p style="text-align: center; margin: 5px 0;">Minimum Documentation Searched ⁴</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 25%; padding: 5px;">Classification System</th> <th style="padding: 5px;">Classification Symbols</th> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">Int.Cl.³</td> <td style="padding: 5px;">C 09 B 61/00; A 23 L 1/275; A 61 K 7/13; A 61 K 7/00; A 61 K 35/78</td> </tr> </table> <p style="text-align: center; margin: 5px 0;">Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵</p>			Classification System	Classification Symbols	Int.Cl.³	C 09 B 61/00; A 23 L 1/275; A 61 K 7/13; A 61 K 7/00; A 61 K 35/78																	
Classification System	Classification Symbols																						
Int.Cl.³	C 09 B 61/00; A 23 L 1/275; A 61 K 7/13; A 61 K 7/00; A 61 K 35/78																						
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 10%; padding: 5px;">Category [*]</th> <th style="width: 70%; padding: 5px;">Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷</th> <th style="width: 20%; padding: 5px;">Relevant to Claim No. ¹⁸</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">DE, A, 761567, published on 14 July 1971, see pages 1-9 and page 3, lines 5-22; M.Boucard -----</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1,2</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">DE, C, 70682, published on 4 December 1892, see pages 1-2, M. Lehmann -----</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1,2</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">DE, C, 2112, published on 14 February 1878, see the whole page 1, A.Michel -----</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1,2</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">Chemical Abstracts, vol. 79, 6 March 1973, (Columbus, Ohio,US), see page 288, abstract 124920a, JP,A, 7317825, 14 July 1971, Taito Co., Ltd -----</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1,2</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">Chemical Abstracts, vol. 72, 1970, (Columbus,Ohio,US),Yoshikura, Kazuko u.a."Anthocyanins of the black soybean", see page 93, abstract 63600c, Eiyo To Shokuryo 1969, 22 (6),, 367-70 (JA) -----</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1,2</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">US, A, 4204043, published on 20 May 1980, see pages 1-9, W.G Schultz -----</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1,2</td> </tr> </table>			Category [*]	Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸	A	DE, A, 761567, published on 14 July 1971, see pages 1-9 and page 3, lines 5-22; M.Boucard -----	1,2	A	DE, C, 70682, published on 4 December 1892, see pages 1-2, M. Lehmann -----	1,2	A	DE, C, 2112, published on 14 February 1878, see the whole page 1, A.Michel -----	1,2	A	Chemical Abstracts, vol. 79, 6 March 1973, (Columbus, Ohio,US), see page 288, abstract 124920a, JP,A, 7317825, 14 July 1971, Taito Co., Ltd -----	1,2	A	Chemical Abstracts, vol. 72, 1970, (Columbus,Ohio,US),Yoshikura, Kazuko u.a."Anthocyanins of the black soybean", see page 93, abstract 63600c, Eiyo To Shokuryo 1969, 22 (6),, 367-70 (JA) -----	1,2	A	US, A, 4204043, published on 20 May 1980, see pages 1-9, W.G Schultz -----	1,2
Category [*]	Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸																					
A	DE, A, 761567, published on 14 July 1971, see pages 1-9 and page 3, lines 5-22; M.Boucard -----	1,2																					
A	DE, C, 70682, published on 4 December 1892, see pages 1-2, M. Lehmann -----	1,2																					
A	DE, C, 2112, published on 14 February 1878, see the whole page 1, A.Michel -----	1,2																					
A	Chemical Abstracts, vol. 79, 6 March 1973, (Columbus, Ohio,US), see page 288, abstract 124920a, JP,A, 7317825, 14 July 1971, Taito Co., Ltd -----	1,2																					
A	Chemical Abstracts, vol. 72, 1970, (Columbus,Ohio,US),Yoshikura, Kazuko u.a."Anthocyanins of the black soybean", see page 93, abstract 63600c, Eiyo To Shokuryo 1969, 22 (6),, 367-70 (JA) -----	1,2																					
A	US, A, 4204043, published on 20 May 1980, see pages 1-9, W.G Schultz -----	1,2																					
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Special categories of cited documents: ¹⁵</p> <p>"A" document defining the general state of the art</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document cited for special reason other than those referred to in the other categories</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"P" document published prior to the international filing date but on or after the priority date claimed</p> <p>"T" later document published on or 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</p> <p>"X" document of particular relevance</p> </div> </div>																							
IV. CERTIFICATION <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Date of the Actual Completion of the International Search ² <p style="text-align: center; margin: 5px 0;">29 September 1981 (29.09.81)</p> </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Date of Mailing of this International Search Report ² <p style="text-align: center; margin: 5px 0;">14 October 1981 (14.10.81)</p> </td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;"> International Searching Authority ¹ <p style="text-align: center; margin: 5px 0;">European Patent Office</p> </td> <td style="padding: 5px;"> Signature of Authorized Officer ²⁰ </td> </tr> </table>			Date of the Actual Completion of the International Search ² <p style="text-align: center; margin: 5px 0;">29 September 1981 (29.09.81)</p>	Date of Mailing of this International Search Report ² <p style="text-align: center; margin: 5px 0;">14 October 1981 (14.10.81)</p>	International Searching Authority ¹ <p style="text-align: center; margin: 5px 0;">European Patent Office</p>	Signature of Authorized Officer ²⁰																	
Date of the Actual Completion of the International Search ² <p style="text-align: center; margin: 5px 0;">29 September 1981 (29.09.81)</p>	Date of Mailing of this International Search Report ² <p style="text-align: center; margin: 5px 0;">14 October 1981 (14.10.81)</p>																						
International Searching Authority ¹ <p style="text-align: center; margin: 5px 0;">European Patent Office</p>	Signature of Authorized Officer ²⁰																						