

205254



SEP. 1952

205254

- 4 SEP. 1952

MEMORIA DESCRIPTIVA

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

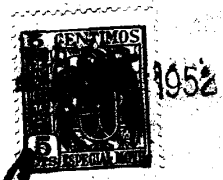
por VEINTE años

a nombre de ALASTAIR JAMES MENZIES, DE NEIL HENDRY Y DE JOHN GREEN, de nacionalidad británica, residentes el 1º en Dalhousie Lodge, Edzell, Angus, el 2º en Dunecht House, Dunecht House, Dunecht, Aberdeenshire y el 3º en 1 Mopetoun Green, Bucksburn, Aberdeenshire, todos en Escocia,

por:

" UN PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE LICORES FERMENTADOS O DESTILADOS ".-

Este invento se refiere a la producción, aceleración y control de algunos de los cambios que ocurren durante el proceso de maduración, para el consumo humano, de destilados tales como el brandy, la ginebra, el ron, el whisky, etc.



205254

que se hacen a partir de jugos o zumos naturales fermentados. Se hace referencia a ellos, en lo que sigue, como " los destilados".

5 Durante el transcurso de todas las fermentaciones alcoholicas naturales por levadura, se producen muchas sustancias por el organismo, además del producto final principal, alcohol etilico, y algunas de estas sustancias, que quedan en los vinos naturales, o que pasan por destilación con el alcohol etilico y agua en la fabricación de licores
10 espirituosos, les comunican una calidad de "recipientes" o de "asperos", que en general se estima indeseable. Se conviene generalmente en que las sustancias a las que hay que atribuir esta calidad son los agrupados con el nombre de aceites de fusel. La cantidad y la naturaleza del aceite de fusel,
15 por supuesto, varía considerablemente con las diferentes fermentaciones y destilaciones, pero los alcoholes superiores - amilico, propílico y butílico - preponderan en la mayoría de los analisis.

La práctica normal durante muchos años en la
20 eliminación del caracter "reciente" desagradable, reteniendo al propio tiempo en los vinos y alcoholes, y mejorandolos, el aroma y el bouquet, ha sido mantener el producto en contacto con madera, natural o carbonizada, o tratada previamente
25 con vino, durante un período de varios años desde dos a diez. No hay acuerdo en cuanto a la naturaleza de los cambios químicos que ocurren en los vinos y alcoholes durante esta maduración.



1952

205254

Probablemente ocurren concurrentemente cuatro procesos;

1. Absorción de algunos aceites de fusel sobre la superficie de la madera.

5

2.- Cambios químicos en los propios productos de fermentación, con formación de esteres, aldehidos, cetonas y éteres.

3.- Disolución, desde la madera, de taninos y otros materiales susceptibles de extracción

10

4.- Difusión de compuestos orgánicos previamente absorbidos por la madera desde el vino.

15

Las actuales prácticas en este proceso de maduración son largas, costosas, y variables, y, en cierta medida, de resultados imprevisibles. Un inconveniente más es la pérdida por evaporación que ocurre durante los años de almacenaje.

20

El objeto principal de este invento es el de crear un procedimiento por el cual pueden producirse en destilados rápidamente y de modo seguro, cambios que, creemos, son comparables a algunos de los cambios que ocurren durante la maduración, eliminando de este modo el gasto y la incertidumbre ocasionados por el prolongado intervalo entre la fabricación de tales destilados y la producción de licores palatables para el consumo humano. El procedimiento puede usarse por sí mismo, o conjuntamente con otras técnicas.

25

Otro objeto de este invento es el de crear un procedimiento por el cual los cambios esenciales que ocurren

205254

durante los presentes procedimientos de maduración de destilados pueden producirse con certidumbre, estudiarse en condiciones controladas, someterse a análisis químicos, y mejorarse.

5 El invento utiliza las propiedades de los materiales polimeros sinteticos de permutación cationica. Muchos de estos materiales están disponibles en el comercio en forma de partículas sólidas, y se conocen bajo marcas registradas.

10 Ejemplos son:

	<u>marcas.</u>	<u>fabricantes.</u>
	AMBERLITE IR 100) AMBERLITE IR 120)	Rohm & Haas, Co. Resinous Products & Chemical Corporation, Filadelfia (EE.UU)
15	DOWEX 30	Dow Chemical Corporation, Michigan (EE.UU.)
	DOWEX 50	id.
	LIQUONEX CRQ	Liquid Conditioning Corporation, Nueva Jersey (EE.UU.)
20	LIQUONEX CRW	id.
	ZEO-CARB 215	The Permutit Company, Londres (Inglaterra)
	ZEO-CARB 225	id.
	ZEO-CARB 315	id.

25 Estas sustancias tienen en común la estructura de un esqueleto inerte que lleva grupos ácidos, y tienen



1902

20525A

la propiedad de actuar como ácidos mientras permanecen ellas mismas en estado sólido. Difieren entre sí en las siguientes particularidades:

5

1.- La naturaleza química de su esqueleto estructural. La mayoría de los modernos materiales de permutación cationica son polimeros fenolicos, tales como el Amberlite IR 100, Dowex 30 y Zeo-Carb 215 y 315, o derivados de poliestirol como el Amberlite IR 120, Liquonex CRW y Zeo-Carb 225.

10

2.- El tipo de grupos ácidos.

Estos pueden ser grupos de ácido sulfónico o carboxilicos, o ambos. La Amberlite IR 120 t el ZEO-Carb 225 tienen sólo un tipo de centro de permutación, a saber, grupos de ácido sulfónico. La Amberlite IR 100 y Zeo-Carb 215 y 315 poseen grupos de ácido sulfonico y carboxilico.

15

Otras resinas tales como la Amberlite IRC 50 tienen solo grupos carboxilicos.

20

3.- La distribución de grupos ácidos sobre la la superficie y en el interior de la partícula.

4.- La capacidad de permutación de la resina.

25

Estas pueden prepararse con algunos o con todos sus grupos de ácido sulfónico o carboxilicos en las formas ácida libre o en la forma hidrógeno. Cuando todos los grupos sulfónicos o carboxilicos están en esta forma, las gamas de la capacidad de permutación desde 1,7 miliequivalentes por gramo, peso seco, en el caso del Zeo-Carb 215 a 3,5 milieequi-



205254

valentes por gramo, peso seco, en el caso de la Amberlite IR 120.

Entre las propiedades de los ácidos minerales energicos figura la de actuar como catalizadores en la formación de ésteres, aldehidos, éteres y acetales. Esta propiedad de actuar catalíticamente es exhibida también por las resinas de permutación cationica que llevan grupos de ácido sulfónico, y explica, creemos, los valiosos efectos sobre destilados utilizados en nuestro invento.

Como resultado de nuestras investigaciones experimentales, hemos descubierto que cuando el destilado de un licor fermentado natural en estado reciente o aspero es puesto en contacto con materiales polimeros sinteticos de permutación cationica en forma ácida o hidrogeno, y dejado durante un periodo de tiempo, ocurren cambios quimicos que dan como resultado una alteración de la calidad reciente o aspera. En ciertas circunstancias, el tratamiento da también como resultado la aparición del bouquet y aromas agradables que se reconoce en los alcoholes vendibles como característica de madurez.

En nuestras investigaciones hemos usado los criterios empiricos del sabor y el olor para seguir los cambios que ocurren durante este proceso, y hemos confiado en la comparación con el bouquet y aroma de destilados madurados naturalmente, más bien que en los analisis químicos. La naturaleza precisa de los cambios químicos que ocurren durante nuestro procedimiento es oscura, como lo es la de los que

205254



ocurren durante la maduración natural.

Creemos que lo mejor es considerar el proceso como fenómeno de superficie, en el cual grupos ácidos sobre la superficie de la resina cooperan con alcoholes del destilado, con la formación, y en circunstancias adecuadas con la liberación subsiguiente, de esterres, aldehidos y eteres. No tenemos evidencia de que la permutación ionica sea una parte esencial del proceso; la magnitud de la permutación ionica es usualmente menor de 2 miliequivalentes por litro de fluido tratado.

Los factores siguientes son importantes al controlar el proceso:

1.- La naturaleza del material de permutación cationica.

Hemos encontrado que un material particular de permutación cationica, Zeo-Carb 315, cuando se prepara con 80 a 100% de sus grupos ácidos en forma libre o hidrógeno, produce en los destilados cambios análogos a los de la maduración natural. Los materiales de permutación cationica de una capacidad de permutación mayor que la del Zeo-Carb 315 pueden producir aromas desagradables cuando se usan en la forma hidrógeno 100%, y hemos encontrado que es aconsejable prepararlos con un valor de permutación del mismo orden que el Zeo-carb 315, a saber, entre 2 y 2,4 miliequivalentes por gramo, peso seco.



205254

1052

5

El valor optimo varía con los destilados de caracter diferente, y puede observarse algún cambio con valores de 1 miliequivalente o menores. Al preparar resinas diferentes, los valores de permutación citados deben usarse como una guía aproximadamente solamente, y la cifra optima debe encontrarse por ensayos empiricos.

10

Creemos que la razón de las diferencias entre los efectos de resinas diferentes está ligado con la distribución superficial de los grupos ácidos.

2.- La cantidad de material de permutación catiónica.

15

La cantidad minima encontrada como necesaria en la práctica es usualmente de aproximadamente 1 gramo seco peso por 100 mls. de líquido a tratar. Para un peso dado, cuanto más fino sea el material, más rápido será su efecto.

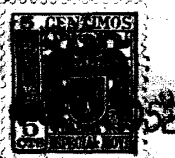
3.- La temperatura.

20

El proceso avanza con más rapidez cuanto mayor sea la temperatura.

4.- El tiempo de contacto entre la resina y el fluido. Los factores 2, 3 y 4 estan interrelacionados. por ejemplo, si un gramo de resina se añade a 100 mililitros de destilado, y la mezcla se deja reposar a 152 C, con agitación ocasional para cambiar la superficie del fluido

25



205254

5
10
15
20
25

en contacto con la resina, la deseada mejora en el destilado será evidente al cabo de 3 a 6 semanas; con las mismas cantidades de reactivos, calentando a 65º C durante 30 minutos (en un condensador de reflajo) se efectuará un cambio comparable. Cuando se usan cantidades mayores de resina, y el volumen de los destilados corresponden a un "volumen de capa", el proceso será completo en unas docehoras a 15º C.

5.- El ensayo del alcohol.

Cuando el tratamiento de cualquier volumen de destilado está terminado, se establece aparentemente un equilibrio entre los esteres sobre la superficie de la resina y los esteres ya liberados en el líquido desde la resina. Una alteración en la prueba del alcohol en tratamiento parece alterar este equilibrio; rebajando la prueba se favorece la liberación de más esteres o de esteres diferentes en el destilado, y así se aumenta su "cuerpo". Una disminución demasiado grande de la prueba puede dar como resultado el desarrollo de un olor desagradable en el alcohol, y por tanto debe evitarse una dilución demasiado grande.

El proceso debe realizarse como tratamiento

- 45 -
205254

por tandas o como tratamiento continuo o intermitente, como se indica en lo que sigue:

1.- Tratamiento por cargas a temperatura ambiente.

5
10
10 grs. peso seco de un material adecuado de permutación cationica, por ejemplo, el vendido bajo la marca Zeo-Carb 315 por la Permutit Company, se prepara en la forma del hidrógeno con dos volúmenes de ácido clorhídrico 2N en la forma usual, y se lava a fondo con agua destilada. Cuando la resina, tal como se compra, se emplea por primera vez, puede ser aconsejable un lavado adicional inicial en alcohol caliente 50% para disolver las impurezas fenolicas.

15
La resina se escurre a fondo del agua de superficie o, con preferencia, se seca, y se añade a un litro del destilado a tratar, y la mezcla se deja reposar a la temperatura ambiente. Cada uno o dos días la mezcla debe agitarse de modo que un nuevo volumen de fluido se ponga en contacto con la resina.

20
25
Cuando la calidad "reciente" o "aspera" ya es evidente en el destilado, y el cambio en el aroma y ~~bouquet~~ ~~es~~ ~~estimado~~ ~~adecuado~~, lo cual puede requerir de tres a seis semanas, las partículas de resina son retiradas por filtración a través de pulpa de madera o un papel Whatman's No 1. El pH del destilado se ajusta con hidroxido sodico normal a su valor original - entre pH 4,5 y 5,5 - y luego el



205254

destilado puede usarse como tal, o someterse a ulteriores tratamientos destinados a mejorar su aroma o su cuerpo.

2.- Tratamiento rápido por cargas.

5

50 grs. peso seco de resina de permutación preparada cationicamente preparada como arriba se ha dicho se añaden a 1 litro de destilado y la mezcla se calienta por una envolvente térmica, bajo un condensador de reflujo, a o cerca de su punto de ebullición, durante 30 minutos. Al enfriar, la filtración y el ajuste del pH se realiza como antes.

10

3.- Proceso continuo en columna.

15

En la operación en columna, existe el peligro de que la exposición de destilado parcialmente alterado a superficies sucesivas de permutador cationico nuevo puede dar como resultado reacciones indeseables, con formación de sustancias deletereas. El control de la reacción depende de las dimensiones de la columna, la proporción de paso, la temperatura y el valor de permutación del material de permutación cationica.

20

25

Una columna de 0,90 metros de Zeo-Carb 315 en la forma 100% hidrógeno, con una proporción de paso de 1 ml. por minuto, a una temperatura de 50º C., da en general resultados muy satisfactorios, pero pequeñas variaciones en cualquiera de los citados factores pueden tener efectos desproporcionados, y en forma continua del proceso debe tenerse especial cuidado para



205254

asegurar los mejores resultados.

4.- Proceso de flujo intermitente.

5

Este es una transacción entre el tratamiento por cargas y el tratamiento continuo en columna, en la que se evitan los peligros de este último dejando un volumen de capa única de destilado en contacto con la resina hasta que la reacción haya avanzado a la fase deseada, y repitiendo luego el proceso con nuevos volúmenes de destilado, manteniéndose estacionaria cada volumen de capa mientras ocurre el cambio catalítico, y retirándose luego de la resina con el mínimo de contacto con nueva superficie de resina. Este representa el mejor método práctico de tratar grandes volúmenes de fluido.

10

15

Lo que sigue es un ejemplo de este método:

20

25

Una botella aspiradora de vidrio de 5 litros de capacidad equipada con grifos superior e inferior de entrada y salida se llena de Zeo-Carb 315 en la forma hidrógeno, y la resina se lava una vez con el destilado o con el alcohol 50%. Se introduce luego en la botella un volumen de capa del destilado a tratar y se deja en contacto con la resina hasta que se estimen satisfactorios el aroma y el bouquet. A una temperatura ambiente 15° C. esto ocurrirá en unas doce horas, y el proceso puede acelerarse elevando la temperatura a 40° C. Con material de permutación catiónica del valor de permutación de Zeo-Carb 315, no hay peligro de que la reacción avance demasiado en estas circunstancias.

468
205254

Una vez que el primer volumen de destilado ha sido evacuado y se introduce un nuevo volumen, se encontrará que la resina ha sido "cebada" por contacto con el primer volumen y ahora efectuará los deseados cambios mucho más rápidamente, usualmente en menos de 30 minutos a 15° C. Creemos que este cebado consiste en la formación de ésteres sulfónicos sobre la superficie de la resina, y en que una vez formada esta superficie es posible una esterificación más rápida de los alcoholes en el nuevo volumen de destilado.

Cualquiera que sea la forma de tratamiento, deben usarse en todo él recipientes inertes, y se evitará el contacto entre la madera y el material de permutación.

Quando los destilados se maduran por almacenaje en madera, parte de los cambios en el aroma pueden originarse por la extracción por el líquido de sustancias naturales de la madera, por ejemplo, taninos, o de sustancias que han sido depositadas en la madera procedentes de un relleno anterior, por ejemplo, ácidos del vino. Por consiguiente, es deseable en algunos casos que tales sustancias se añadan también en el procedimiento de acuerdo con el invento. La adición se realiza del mejor modo antes de que el destilado sea puesto en contacto con el material de permutación, y cualquiera de los métodos siguientes es adecuado:

- 1.- Se hace un extracto alcoholico de virutas de roble, astillas o serrín, con preferencia derivados de un tonel anteriormente usado para guardar Jerez u otro líquido o destilado fermentado. El extracto se



205254

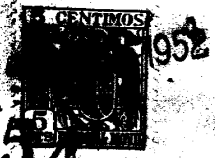
reduce a sequedad y el polvo seco así producido se añade al líquido a madurar. La cantidad requerida dependerá del tiempo en el que el licor a madurar puede haber sido ya guardado en madera, y del grado de "caracter de madera" que se estime deseable; 85-115 grs. (peso seco) de extracto por cada 455 litros de destilado es un promedio satisfactorio para un alcohol recién destilado. Cuanto menor sea el caracter "pleno" o "cuerpo" del alcohol (por ejemplo, en un whisky producido en alambique patentado, en oposición a un whisky producido en alambique de vaso) menor es la cantidad de extracto precisa.

2.- Una pequeña proporción del alcohol a tratar se deja reposar durante 24-48 horas en un recipiente cerrado que contiene virutas, serrin o astillas de roble, y luego se filtra y se mezcla con toda la masa de alcohol a tratar.

Si el roble usado en cualquiera de los citados métodos ha sido derivado de un origen distinto de un barril usado, puede ser entonces deseable añadir también al destilado antes del tratamiento un concentrado de ácidos del vino, tal como el disponible en el comercio con la marca "Fuxeret".

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se



205254

presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1º.- Un procedimiento para mejorar las cualidades potables de destilados alcohólicos, caracterizado porque el destilado se trata con un material polimero sintético de permutación cationica que contiene grupos de ácido libre.

2º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º, caracterizado porque los grupos ácidos son grupos sulfónicos.

10 3º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º, caracterizado porque los grupos ácidos son grupos carboxílicos.

15 4º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º, caracterizado porque el material polimero sintético de permutación cationica, contiene grupos de ácido sulfónico y carboxílico.

20 5º.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque el material polimero sintético de permutación cationica es una resina de fenol aldehído.

6º.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 4º, caracterizado porque el material polimero sintético de permutación cationica es una resina de poliestirol.

25 7º.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque se realiza a una temperatura elevada.



205254

5

89.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque el destilado es obligado a fluir intermitentemente a través de una capa del material polimero sintético parmutador catiónico.

90.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque se añade al destilado un extracto alcohólico de madera.

100.- Un procedimiento para el tratamiento de licores fermentados o destilados.

10

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

La presente memoria consta de dieciséis hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

5 A SEP. 1952
P. A.

E. Arda