

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19	ES	21	NUMERO	464853	10	AI
		22	FECHA DE PRESENTACION			

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
P 26 55 765.3		9 diciembre 1.976		Alemania	

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
		A23L, C12H			

54	TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA DISMINUIR EL CONTENIDO Y/O EL CONSUMO DE ACIDO SULFUROSO EN BEBIDAS"	

71	SOLICITANTE (S)
PERMUTIT Gesellschaft mbH.	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
D 1000 Berlin, Auguste-Viktoria-Strasse 62, (Alemania)

72	INVENTOR (ES)
Prof.Dr.rer.nat.Karl Wucherpfennig, Dipl.Ing.agr.Heinrich Michel, Dipl.-Chem. Klaus Millies y Dr.rer.nat.Erhard Schmidt.	

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
D. Carlos Fernandez Candelas	

Concedido al Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

UTILÍCESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

- 5 JUL. 1978

El invento se refiere a un procedimiento para disminuir el contenido y/o el consumo de ácido sulfuroso en bebidas, tales como vinos, vinos espumosos, champanes, mostos, zumos de frutas y otras, con utilización de un intercambiador de iones en forma de un intercambiador de aniones, con el que es tratada la correspondiente bebida, y el intercambiador de aniones, después de haberse efectuado el intercambio de sus iones, puede ser regenerado de nuevo.

Basándose en diversas investigaciones, ya realizadas desde hace largo tiempo, se ha comprobado que especialmente la digestibilidad de muchos alimentos, que han de ser introducidos en el cuerpo humano y también en el cuerpo de animales, depende de la composición de los mismos, interesando aquí especialmente el ácido sulfuroso, designado en lo que sigue también como dióxido de azufre o SO_2 . Dado que el ácido sulfuroso es considerado como fisiológicamente no inocuo, es usual internacionalmente limitar su adición a alimentos.

Como consecuencia de ello se han determinado límites de toxicidad y se han investigado posibilidades de la llegada de este compuesto a los cuerpos humanos o animales. En tal caso se ha manifestado que el ácido sulfuroso y sus compuestos pasan a través de las vías respiratorias en forma de aire que contiene dióxido de azufre o con alimentos tratados con SO_2 , a los cuerpos humanos o animales.

El cuerpo reacciona a la inspiración de aire que contiene dióxido de azufre con dificultades respiratorias,

parálisis respiratoria, y finalmente con el paralizamiento de las vías respiratorias y parálisis cardíacas, que en muchos casos pueden conducir a la muerte.

Dado que muchos alimentos, tales como frutas, legumbres, cereales, zumos de frutas, vinos, patatas, carnes, pescados, azúcares y otros, son tratados con ácido sulfuroso en un determinado momento de su elaboración, cantidades diversas de este ácido pasan al organismo humano durante el consumo. La Comisión Internacional de Expertos de la Organización Mundial de la Salud y de la Alimentación en Ginebra o Roma ha aconsejado por lo tanto limitar la ingestión diaria de ácido sulfuroso a 7 mg por kg de peso corporal. Desde hace largo tiempo es sabido que los vinos contienen considerables cantidades de SO_2 y por consiguiente en la alimentación ocupan el primer lugar entre los suministradores de SO_2 , por lo que los bebedores medios de vino superan en la mayor parte de los casos en un múltiplo la cantidad aconsejada. Una parte de la cantidad ingerida de ácido sulfuroso es oxidada en el estómago y en los intestinos para formar sulfato y es descontaminada de este modo. Otra parte, no insignificante, del ácido sulfuroso pasa sin embargo a las vías sanguíneas. En tal caso se llega, después de haber degustado el vino, a fenómenos secundarios desagradables. Especialmente, no pueden excluirse dolores de cabeza, siendo muy diversa la sensibilidad individual. Por razones de digestibilidad (calidad) se pretende, por lo tanto, disminuir las cantidades máximas legalmente toleradas de ácido sulfu-

roso en el vino.

Especialmente en el caso de abastecimiento deficiente de tiamina, el cuerpo debe reaccionar más sensiblemente a la ingestión de ácido sulfuroso, acerca de lo cual todavía no se han investigado ampliamente las causas.

Dado que el vino no es el único alimento tratado con ácido sulfuroso, y además de ello es decisiva para los consumidores la suma de todas las sustancias aditivas para sus funciones corporales, se deberán seguir los consejos de la Comisión de Expertos mencionada.

De acuerdo con el estado actual de conocimientos, al ácido sulfuroso en el vino le corresponde una múltiple misión, a saber:

- a) el efecto biológico;
- b) el efecto inactivador de enzimas;
- c) el efecto influyente sobre el sabor;
- d) el efecto reductor.

El efecto biológico se observa sobre todo en relación con microorganismos. En mosto no tratado y en mosto, en el caso de utilizarse ácido sulfuroso se encuentra una selección positiva, que por la represión de bacterias perjudiciales y levaduras débiles debe conducir a una fermentación de tonalidad más pura. Este efecto del ácido sulfuroso se basa en la inhibición específica de las deshidrogenasas, sobre todo de las enzimas, que llevan grupos SH. En tal caso las bacterias se deterioran en grado más intenso que algunas levaduras.

El efecto activador de enzimas es importante sobre todo en relación con las enzimas de oxidación. El ácido sulfuroso bloquea al cobre, el componente de metal pesado del complejo de enzima, lo cual para la enzima propiamente dicha significa un deterioro tal que por ello se hace incapaz de funcionar. Son interesantes a este respecto también otros resultados, que se investigaron en unión con el efecto sobre la polifenoloxidasas. Aquí se encontró que no se inhibe la polifenoloxidasas, sino que en lugar de ello la transmisión de oxígeno se lleva a cabo, por la enzima, preferentemente al ácido sulfuroso y de este modo se impide la oxidación de otras sustancias contenidas en el mosto. Después de efectuada la transmisión de oxígeno, el fermento se hace inactivo. El efecto influyente sobre el sabor ha de ser visto principalmente en relación con la fijación del acetaldehído.

A estos tres efectos se agrega el cuarto efecto, a saber el efecto reductor, en sí conocido, pero poco tenido en cuenta. El ácido sulfuroso reduce evidentemente las sustancias contenidas en zumos, que habían sido oxidadas en el transcurso de la transformación de las uvas o del tratamiento de los mostos. En tal caso éste por su parte es oxidado para formar sulfato. Esta es la razón por la cual los vinos deben tener un contenido promedio de sulfato de potasio mayor que mostos a los que no se había añadido nada de ácido sulfuroso durante la preparación (véase edición separata de AWZ nº 3 de 18.1.1974, Deutscher Weinwirtschafts Verlag Die-

mer & Meininger KG, 6.500 Mainz, República Federal Alemana).

El ácido sulfuroso fijado constituye en casi todos los casos la parte principal de la totalidad de ácido sulfuroso. A pesar de los conocimientos acerca de las causas de un consumo excesivamente grande de SO_2 no es posible, hasta ahora disminuir el consumo y el contenido de ácido sulfuroso mediante medidas de técnicas bodegueras.

En el caso de tratamiento de líquidos mediante intercambiadores de iones, tales como por ejemplo en el caso de ablandamiento y/o desalinización de agua y otros, es sabido poner en comunicación al líquido que ha de ser tratado con un intercambiador de iones, y tratar previamente a este intercambiador de iones de manera que el mismo, dependiendo del modo de tratamiento, sea capaz de sustraer del líquido las sustancias que han de ser eliminadas de él. El intercambiador de iones, cargado tras haberse efectuado el intercambio, es sometido seguidamente a una regeneración, para ser conducido nuevamente a la fase de carga después de dicha regeneración. El tratamiento del líquido mediante tal intercambiador de iones puede realizarse, dependiendo del tipo del procedimiento, de manera totalmente continua, casi continua o discontinua. Sin embargo, en todos los casos hay que procurar que se tenga a disposición una cantidad suficiente de intercambiador de iones para el proceso de intercambio (véase memoria de patente alemana 1.280.761).

En tal caso se conocen también diversos procedimientos para la preparación de intercambiadores de aniones.

Así, es conocido un procedimiento para la introducción de grupos clorometilo en compuestos aromáticos de elevado peso molecular eventualmente reticulados, que contienen núcleos bencénicos clorometilables, tales como poliestirenos, poliviniltoluenos, polivinilnaftalenos, polivinilanisoles, en el cual se llevan a actuar sobre los compuestos metilal y cloruro de aluminio anhidro, y eventualmente formaldehido anhidro o polímeros del mismo, eventualmente en presencia de otros compuestos de Friedel-Crafts (véase memoria de patente alemana 1.010.738).

Al invento corresponde ahora la misión de perfeccionar el procedimiento de intercambio de iones, conocido en principio, en el sentido de que con éste sea posible disminuir el contenido y/o el consumo de ácido sulfuroso en bebidas sin un elevado gasto, para, mediante la disminución del contenido y/o del consumo de ácido sulfuroso en la bebida, tanto mejorar su calidad como también excluir efectos desventajosos, perjudiciales para la salud.

De acuerdo con el invento, esta misión se resuelve con un procedimiento del tipo mencionado al comienzo, en el que la bebida es tratada con un intercambiador de aniones altamente reticulado, que está cargado con un ácido orgánico o inorgánico débil y porque el intercambiador de iones sustrae de la bebida ácido sulfuroso y sus participantes en la fijación, sin influir desventajosamente sobre sus demás datos característicos analíticos.

Por medio de estas medidas es posible tanto resol-

ver ventajosamente la misión que constituye el fundamento del invento, como también crear un procedimiento, con el cual se pueda hacer más digestible la bebida, sin perjuicio de la calidad de la misma. Teniendo en consideración que, especialmente en el caso del vino, es indeseable el ácido sulfuroso por razones toxicológicas, y la ingestión de tal ácido en el cuerpo humano a causa de diversas investigaciones no debe exceder en lo posible en una cantidad de 7 mg/kg de peso corporal, lo cual corresponde a aproximadamente 50 mg en el caso de un peso corporal de aproximadamente 70 kg, por razones de salud todo concurre en favor de disminuir este contenido de ácido. A esto se agrega que, por ejemplo, bebedores medios de vino superan considerablemente estas cantidades mínimas aconsejadas, toda vez que los vinos contienen en general aproximadamente 250 mg/l de SO_2 .

Dado que ocurre frecuentemente que el contenido y/o el consumo de ácido sulfuroso en el vino son mayores en un múltiplo que las cantidades máximas legalmente admisibles, se disminuye el contenido de ácido sulfuroso en el vino mezclando al mismo con vino de menor calidad y menor contenido o consumo de ácido sulfuroso. Esto puede tener como consecuencia para los fabricantes de vinos considerables mermas financieras. Mediante la utilización del procedimiento según el invento, sin embargo, no sólo se mejora la calidad del vino sino que además de ello se mejoran su digestibilidad y su inocuidad para la salud. Sólo estas

razones, a saber el efecto toxicológico del ácido sulfúrico, por un lado, y los requisitos legales para alimentos que resultan de ello, por otro lado, hacen perentoriamente necesario disminuir el contenido de ácido sulfuroso en vinos y de modo general en bebidas, lo cual es posible según el invento de manera sencilla y sin perjuicio para la calidad de la bebida.

De las exposiciones que anteceden se deduce que ni es posible fabricar vinos y muchas otras bebidas sin ácido sulfuroso ni mantener pequeño desde el comienzo el consumo de SO_2 , por ejemplo de vinos, mediante medidas bodegueras. Sin embargo con el procedimiento de acuerdo con el invento, esto es posible, sin perjudicar negativamente a la calidad y a la digestibilidad. Con este procedimiento se hace posible también eliminar, además del ácido sulfuroso, también sus participantes en la fijación, a partir de la bebida, por ejemplo vino.

El procedimiento según el invento es explicado seguidamente con ayuda de algunos ejemplos para la disminución del contenido de SO_2 de vinos.

La disminución del contenido de ácido sulfuroso en el vino con ayuda de intercambiadores de aniones usuales en el comercio en diversas formas de carga, es comparada con el procedimiento según el invento. El volumen empleado de intercambiador, referido a un litro de vino, fue de 40 ml. El vino no tratado tenía un contenido total de dióxido de azufre SO_2 de 169 mg/l.

Tabla I

Intercambiador de aniones	Cargado con	SO ₂ total (mg/l) después del tratamiento
A	Acido láctico	96
	Acido málico	73
	Acido tartárico	82
	Acido fosfórico	74
B	Acido láctico	126
	Acido málico	88
	Acido tartárico	82
	Acido fosfórico	86
C	Acido láctico	94
	Acido málico	67
	Acido tartárico	74
	Acido fosfórico	65

La evaluación organoléptica de vinos tratados de este modo manifestó que el color había sido eliminado totalmente del vino y los productos eran claros como el agua. En cuanto al sabor, los productos se manifestaron todavía
5 ácidamente alcohólicos, y ya no podían ser considerados como vinos.

La investigación adicional de los vinos manifestó que los intercambiadores de aniones usuales en el comercio eliminan desde el vino no sólo ácidos sino también, en
10 considerable extensión, polifenoles. Por consiguiente, son inutilizables para este procedimiento.

Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que los intercambiadores de aniones con reticulación superior a la promedia, no preparados y no utilizables para la técnica

normal de procesos, poseen una elevada selectividad para la fijación del ácido sulfuroso y de sus participantes en la fijación.

5 Intercambiadores de iones altamente reticulados no eran empleados hasta ahora en el tratamiento de líquidos, toda vez que ellos, a pesar de su elevada capacidad total, poseen solamente una pequeña capacidad útil. Sin embargo, si por ejemplo se tratan vinos con tales intercambiadores de aniones, se puede eliminar selectivamente desde éstos el ácido sulfuroso sin modificar desventajosa o esencialmente el
10 resto de la composición.

Tal como puede verse en la Tabla I, tales intercambiadores de aniones usuales en el comercio y también los intercambiadores para aplicaciones técnicas así como también
15 los de calidad para análisis, no pueden ser utilizados para la solución pretendida del problema, ya que no poseen ninguna suficiente selectividad. Se ha encontrado ahora que, de modo sorprendente, resultan intercambiadores de iones utilizables especialmente para ello, si copolímeros de estireno y divinilbenceno con una proporción extraordinariamente ele-
20 vada de divinilbenceno son sometidos a clorometilación de acuerdo con la patente alemana 1.010.738 y a continuación estos intercambiadores son sometidos a aminación con una hidroxialcohilamina terciaria.

25 Disminución del contenido de SO_2 en el vino mediante el intercambiador de aniones preparado según el invento en diferentes formas de carga.

Tabla II

	Intercambiador de aniones cargado con	Contenido total del SO ₂ (mg/l)
Vino antes del tratamiento		161
Vino después del tratamiento con permutita W, es decir con intercambiador de aniones según el invento	Acido láctico	63
	Acido málico	63
	Acido tartárico	68
	Acido fosfórico	70

Tal como lo muestra la tabla, con 8 ml de este intercambiador de aniones de acuerdo con el invento se puede eliminar hasta 100 mg/l de SO₂. Por aumento de la cantidad de intercambiador se puede eliminar también una mayor cantidad de ácido sulfuroso. Además de ello, en el caso de mayores contenidos de SO₂, correspondientemente al equilibrio de reparto por unidad de volumen de intercambiador de aniones, se puede fijar también más cantidad de ácido sulfuroso.

Con este tratamiento no se modifican prácticamente los contenidos de colorantes, sustancias curtientes y polifenoles, tal como lo muestra la siguiente tabla:

Contenido total de fenoles antes y después del tratamiento de vino con intercambiadores de aniones, preparados de acuerdo con el procedimiento según el invento.

Tabla III

Intercambiador de aniones cargado con	Fenoles totales (mg/l)
Vino antes del tratamiento	259
Vino después del tratamiento con intercambiador de aniones según el invento	
Acido láctico	240
Acido málico	235
Acido tartárico	235
Acido fosfórico	241

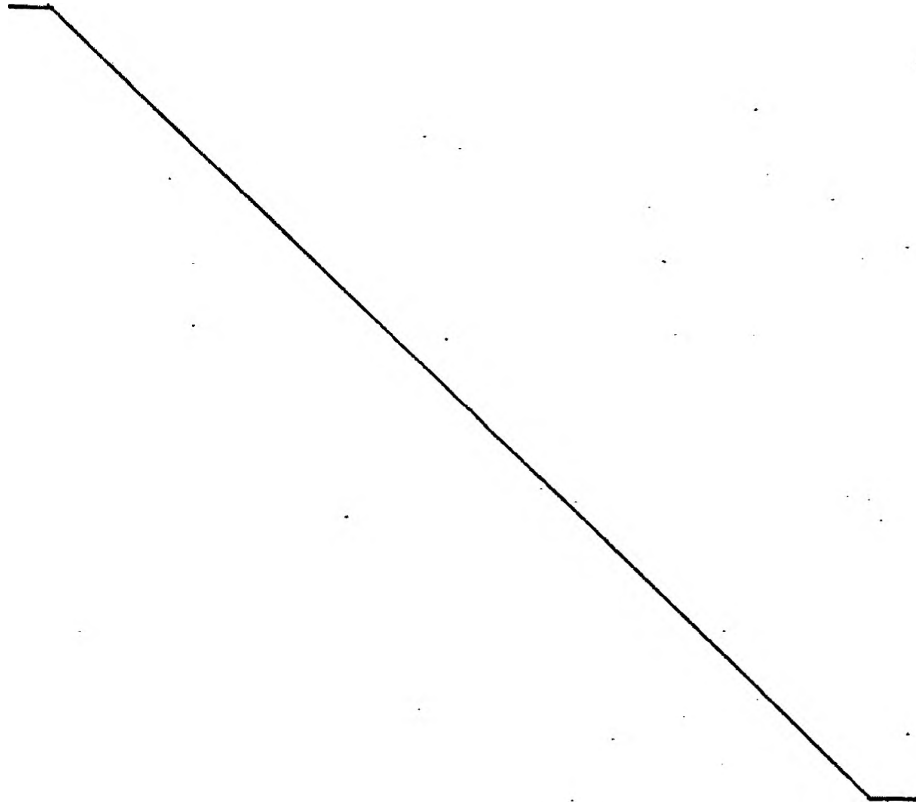
Tal como lo muestra la tabla, el contenido de polifenoles de los vinos no es modificado prácticamente en la constelación antes mencionada, por la eliminación del ácido sulfuroso con ayuda de un intercambiador de aniones altamente reticulado. También la evaluación organoléptica indicó que no habían sido modificados de manera perceptible las propiedades de vinos así tratados en lo que se refiere al color, al olor y al sabor. La determinación del consumo de SO₂ en los productos tratados confirmó inequívocamente que no sólo se había eliminado desde el vino ácido sulfuroso, sino también ácido sulfuroso junto con sus participantes en la fijación.

En total se manifestó que mediante el tratamiento de vinos de acuerdo con el procedimiento, se puede disminuir no sólo el contenido sino también el consumo de ácido sulfuroso.

Se encontró además sorprendentemente que, a diferencia de la opinión general, estos intercambiadores de

aniones altamente reticulados pueden ser regenerados, sin consumo especial de material y de tiempo, con agentes regeneradores habituales. Tal como es sabido, intercambiadores de iones altamente reticulados sólo pueden ser empleados con un grado de rendimiento malo y regenerados lentamente en el caso de la utilización general.

El procedimiento y el intercambiador de acuerdo con el invento no sólo son interesantes para el tratamiento de vinos sino que pueden ser utilizados también para el tratamiento de otras diversas bebidas, que contienen ácido sulfuroso y sus participantes en la fijación, que deben ser tratadas con el fin de obtener una mejora de la calidad, por un lado, y/o de aumentar la digestibilidad, por otro lado.



- REIVINDICACIONES -

1. Procedimiento para disminuir el contenido y/o el consumo de ácido sulfuroso en bebidas, tales como vinos, vinos espumosos, champanes, mostos, zumos de frutas y otras, en el cual la correspondiente bebida es tratada con un intercambiador de aniones y el intercambiador de aniones, después de haberse efectuado el intercambio de sus iones, es regenerable de nuevo, caracterizado porque la bebida es tratada con un intercambiador de aniones altamente reticulado, que está cargado con un ácido orgánico o inorgánico débil, y porque el intercambiador de aniones sustrae de la bebida ácido sulfuroso y sus participantes en la fijación, sin influir desventajosamente sobre sus demás datos característicos analíticos.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el intercambiador de aniones, como iones opuestos para el intercambio con los iones del ácido sulfuroso y de sus compuestos de la correspondiente bebida, tiene aniones de los ácidos fosfórico, málico, láctico o tartárico.

3. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque previéndose que el polímero que constituye el fundamento del intercambiador de iones, con el fin de introducir grupos clorometilo en núcleos bencénicos clorometilables en compuestos aromáticos de alto peso molecular reticulados, tales como poliestirenos, poliviniltoluenos,



polivinilnaftalenos o polivinilanoles, es tratado con metilal y cloruro de aluminio anhidro y con formaldehido anhidro o polimeros del mismo, eventualmente en presencia de otros compuestos de Friedel-Crafts, se establece que el polímero es un copolímero de divinilbenceno con un contenido de divinilbenceno de al menos 15 a 30%.

4. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque para la amination del compuesto clorometílico se utiliza una hidroxialcoholamina terciaria.

10 5. PROCEDIMIENTO PARA DISMINUIR EL CONTENIDO Y/O EL CONSUMO DE ACIDO SULFUROSO EN BEBIDAS.

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 7 DIC. 1977

CARLOS FERNANDEZ CANDELAS
P.P.

24