



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 247 180**

⑤① Int. Cl.⁷: **B27K 7/00**
B67B 1/03

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **01982964 .7**

⑧⑥ Fecha de presentación : **12.11.2001**

⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **1444075**

⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **11.08.2004**

⑤④ Título: **Nuevo procedimiento para el tratamiento de tapones o planchas de corcho para reducción de aromas extraños, en particular de 2,4,6-tricloroanisol.**

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2006

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2006

⑦③ Titular/es: **Instituto Superior Técnico**
Avenida Rovisco Pais
1096 Lisboa Codex, PT
Cork Supply Portugal, S.A.

⑦② Inventor/es: **Moura Bordado, Joao, Carlos;**
Santos Marques, Joao, Pedro;
Pissarra Goncalves, Miguel, Alfonso;
De Queiros Montenegro Sollari Allegro, Isabel M.;
Avelar Lopes Cardoso Mesquita, Ana, Cristina y
Lopes Filipe, Raquel

⑦④ Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 247 180 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Nuevo procedimiento para el tratamiento de tapones o planchas de corcho para reducción de aromas extraños, en particular de 2,4,6-tricloroanisol.

5 **Campo de la invención**

El objetivo de la presente invención consiste en recuperar lotes de corchos contaminados con 2,4,6-tricloroanisol. Estos lotes en estas circunstancias no pueden ser utilizados para el fin de taponar botellas de vino debido a su efecto en las características sensoriales del vino. Por consiguiente, esta invención permite dar un valor importante en los lotes rechazados.

10 **Antecedentes de la invención**

15 Los tapones de corcho se usan mundialmente desde hace siglos para el taponado de botellas de vino.

La industria del corcho ha crecido según las necesidades de los nuevos mercados, pero sigue teniendo que lidiar con una debilidad importante: la aparición de tapones de corcho con aromas extraños (*"aromas desagradables"*) que pueden dañar el vino; este hecho representa un coste anual importante tanto para la industria del corcho como para las bodegas: para la primera debido a la necesidad de separar los lotes afectados y para la segunda debido a los daños que puntualmente son identificados por los consumidores en las botellas de vino.

Los inventores han cooperado en un programa de investigación llamado "NEUTRACORK" en el que han desarrollado la invención descrita para solucionar el problema de rechazar lotes de tapones de corcho y evitar la aparición de vinos alterados.

No se han encontrado patentes directamente relacionadas con el objeto de la invención. Sin embargo, existen algunas patentes que describen procedimientos aplicados a los tapones de corcho, pero con usos diferentes.

30 La patente europea EP 0 279 206, concedida el 24 de Octubre de 1990, describe un procedimiento para la esterilización de tapones de corcho utilizando agua con ozono.

La solicitud de patente europea EP 0 515 806, presentada el 6 de Abril de 1992, describe un procedimiento para el tratamiento de superficie de tapones con glicerina a los que se adiciona una emulsión a base de surfactante y silicona para la protección biológica y físico-química de los tapones de corcho.

La patente europea EP 0 465 830, concedida el 25 de enero de 1995, está relacionada con un revestimiento de superficie para lubricación en caliente y en frío y plastificación de tapones de corcho.

40 La solicitud de patente europea EP 0 351 503, presentada el 2 de Mayo de 1989, está relacionada con un revestimiento de superficie aplicado al blanqueo en frío.

La solicitud de patente europea EP 1 049 492, presentada el 4 de enero de 1999, describe el uso de radiación de microondas para esterilizar, reducir contaminantes químicos y para aumentar la polimerización, curado y estabilización de adhesivos en tapones aglomerados.

La solicitud de patente europea EP 0 853 533, presentada el 3 de Octubre de 1996, se refiere a una solución de catalasa capaz de neutralizar residuos de peróxido en tapones.

50 Ninguna de estas patentes soluciona el problema de las limitaciones de la extracción en fase líquida. La extracción en fase líquida no podrá ser eficaz frente a sustancias responsables de los *"aromas desagradables"*, en particular el TCA, presentes en el interior del tapón de corcho en zonas a las que los líquidos de lavado ni siquiera llegan, en los períodos de extracción practicables a escala industrial.

55 **Sumario de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento de extracción en fase gaseosa de TCA, y otras sustancias volátiles que puedan conferir olores extraños a tapones de corcho, durante su posterior uso.

60 Dicho procedimiento consiste en hacer pasar una corriente de etanol y vapor de agua, a través de dichos tapones, extrayendo el TCA, y otras sustancias volátiles.

Breve descripción de las figuras

65 La Figura 1 se refiere a una curva entre la presión de vapor de TCA en función de la temperatura.

La Figura 2 es un diagrama esquemático del Equipo en la que (A) representa la bolsa colgada, (B) representa el gancho, (C) representa la viga en I interna, (D) representa la puerta y (E) representa la viga en I externa.

ES 2 247 180 T3

La Figura 3 es una representación esquemática del equipo de extracción en cristal desarrollado a escala de laboratorio en la que (A) representa el recipiente, (B) representa el solvente de extracción, (C) representa el termómetro, (D) representa el reactor para los tapones, (F) representa la red metálica, (G) representa el condensador y (H) representa la ampolla de recogida.

5

Descripción detallada de la invención

1. Objeto de la invención

10 El objeto de la invención consiste en un procedimiento para la extracción de olores extraños en tapones o planchas de corcho, que comprende el uso de mezclas gaseosas constituidas básicamente por vapor de agua y vapor de un solvente orgánico en presencia de aire, en un sistema semicontinuo.

15 En un modo de realización preferido el solvente orgánico es un alcohol.

En un modo de realización aún más preferido el alcohol es etanol.

20 La fase gaseosa consiste, habitualmente, en una mezcla de vapor de etanol, vapor de agua y aire, en proporciones volumétricas comprendidas entre (2:10:88) y (20:75:5).

Preferentemente, la fase gaseosa consiste en una mezcla en la que las proporciones varían entre (12:18:70) y (18:22:60).

25 Los tapones o planchas de corcho son expuestos a una corriente de gas circulante durante un período de 10 minutos a 10 horas, preferentemente durante un período de 1 a 6 horas.

El procedimiento se realiza habitualmente a una temperatura comprendida entre 25 y 100°C, preferentemente entre 40 y 80°C.

30 La presión utilizada está comprendida entre 0,01 y 2 bar, siendo la presión atmosférica la más aconsejable.

Los tapones o planchas de corcho se colocan dentro de una bolsa perforada, constituida por cualquier red, película perforada, alambre metálico o cualquier otro método de retención que permita el paso de la corriente gaseosa.

35

Los tapones de corcho se desplazan mediante un dispositivo mecánico que asegura que el gas no pasa exclusivamente por caminos preferentes.

40 La mezcla gaseosa es previamente producida y es parcialmente recirculada o retirada inmediatamente tras el paso por el corcho. El enfriamiento del corcho tras el tratamiento se realiza con aire, tanto forzado como expuesto a convección natural.

45 El TCA retirado, así como otros compuestos de aroma desagradable, son retenidos en un sistema de lavado de gas, tanto por contacto en una torre de absorción o por la utilización de una trampa con nitrógeno líquido o incluso por incineración catalítica del exceso de vapor.

2. Parte experimental

50 El procedimiento ha sido desarrollado a escala laboratorio de piloto en un sistema que permitía tratar 250 tapones por cada partida. El análisis de los resultados se basó en la estructura física de los tapones de corcho, en su calidad sensorial y en sus propiedades sellantes. Se confirmó que el nivel de contaminantes volátiles disminuye entre 20% y 80%, y las propiedades físicas y sellantes se conservan por debajo de temperaturas definidas y sin condensación de vapor en los tapones.

55 El sistema descrito presenta una serie de analogías con la operación de desengrase por vapor usualmente aplicado a piezas metálicas. Este sistema no adopta un cilindro rotativo horizontal similar al equipo para lavar tapones: se decidió pensando en que estos sistemas no disponen de elementos sellantes adecuados para evitar pérdidas de vapor, incluso con el uso de pestañas y sellante suave; por otro lado, se debería reforzar la viga de eje pivotante y la propia cubierta para evitar distorsiones.

60

En el procedimiento de extracción en fase gaseosa se pretende hacer pasar un flujo de alcohol (u otro solvente orgánico) a través de los tapones de corcho, en especial etanol, y vapor de agua, para extraer el TCA, y otras sustancias volátiles que puedan dar olor durante el posterior uso del tapón de corcho.

65 Los parámetros del procedimiento se llevaron a cabo, tras varios ensayos, en base a los siguientes criterios:

ES 2 247 180 T3

2.1. Temperatura

La temperatura es un parámetro esencial puesto que:

5 aumenta la presión del vapor del TCA (ver Figura 1)

aumenta la cinética de difusión en los poros por 3 tipos de mecanismo:

- 10 a) aumenta el coeficiente de difusión en las fases sólida y líquida,
- b) aumenta el gradiente que promueve la difusión, y
- c) aumenta ligeramente la permeabilidad de los *septa* intercelulares

15 Los ensayos preliminares han mostrado que a temperaturas de 70°C (y claramente a 80°C) se observan distorsiones irreversibles del tapón, tras enfriamiento. Así, el procedimiento debe de ser operado entre 5 a 10°C por debajo de la temperatura a la que empiezan a aparecer deformaciones; se ha optado por no superar los 60°C, temperatura a la que se han obtenido buenos resultados de extracción sin que se verifique cualquier señal de deformación en el tapón.

20 2.2. Presión

Las curvas de la presión de vapor del TCA indicarían que existe alguna ventaja en operar a presiones reducidas. Sin embargo, durante los ensayos preliminares se ha comprobado que los tapones presentaban importantes señales de deformación tras la extracción.

25 Se decidió adoptar una presión normal: se han obtenido buenos resultados de extracción, y simultáneamente una economía en el coste del equipo en comparación con el sistema de baja presión.

30 2.3. Flujo gaseoso

El flujo gaseoso reduce el espesor de la capa límite laminar en la superficie de los tapones promoviendo una concentración efectiva muy baja en la superficie: esto aumenta por lo tanto la difusión que promueve el gradiente.

35 El movimiento del flujo gaseoso de etanol/agua es inducido por un flujo comprimido aplicado a la cámara en la que se induce la mezcla de vapor. Se ha ajustado el flujo a un valor de 45 a 50 litros de aire comprimido/hora; sin embargo, debe observarse que esta es una variable que depende de la escala del sistema de extracción (ensayos preliminares efectuados con una cámara de extracción con capacidad de 5000 cm³) por lo que deberá ser optimizada a través de ensayos piloto en la escala industrial.

40 Además de este aspecto, es importante que todos los tapones sean sometidos al flujo de gas: esto puede ser difícil en contenedores (bolsas) de gran tamaño, en particular los tapones que están situados en el interior de la bolsa. En estas circunstancias es muy importante que el contenedor de tapones pueda “girar” diversas veces para minimizar la probabilidad de que algunos tapones no queden expuestos al flujo gaseoso.

45 2.4. Dimensiones de la cámara de admisión y extracción

Desde el punto de vista logístico, lo ideal sería poder utilizar las mismas bolsas que se usan para transferir y almacenar temporalmente los corchos en fábrica.

50 Debido a que éstas son relativamente elevadas, la puerta de admisión debería tener unas dimensiones por lo menos de 70 x 60 cm de anchura, debe añadirse altura a la viga móvil para pasar y transferir corchos (véase figura 2).

55 La puerta estanca debe estar provista de un sellante flexible (similar a los usados en los submarinos) y un sistema de cable y contrapeso, o contrapeso de muelle (rodillo), para transferir fácilmente la bolsa (similar al sistema usado en la manipulación de herramientas pesadas).

2.5. Tiempo de extracción

60 El tiempo de extracción para la retirada del TCA depende de una serie de factores, cualitativamente evaluadas de acuerdo con la Tabla 1:

65

ES 2 247 180 T3

TABLA 1

Dependencia de la Extracción	
Variable	Grado de dependencia
Temperatura	Fuerte
Presión	Fuerte
Flujo de gas	Medio
Dimensión del corcho	Débil
Composición del gas	Débil

En condiciones de ensayos experimentales (temperatura de extracción = 60°C; presión atmosférica; flujo de aire = 45 L/h) el tiempo de extracción óptimo ha sido de 2 horas.

2.6. Sistema de calentamiento/Consumo de energía

Desde el punto de vista conceptual, el sistema de calentamiento para que el líquido de extracción se evapore puede realizarse con vapor a 7 bar (que corresponde a un ΔT de ~65°C) o con resistencias óhmicas en un sistema estanco.

El hecho de que el calentamiento por vapor necesita una caldera de vapor y un sistema de tratamiento de agua industrial (intercambio iónico), resulta más sencillo, y técnico y económicamente más ventajoso utilizar un sistema eléctrico.

La cámara de extracción deberá ser periódicamente sometida a limpieza química (cada 6 meses).

En el caso de utilizar una caldera de vapor con gas natural, sería posible utilizar parte de los gases calientes de escape en lugar de aire, de lo cual resultaría un considerable ahorro de energía en el procedimiento global. Este sistema exigiría un ventilador con función de sobrepresión, un filtro y un dispositivo de mezclado y control de temperatura para evitar sobrecalentamiento (en el arranque o en reparación).

3. Ejemplos

Los ejemplos siguientes que ilustran la presente invención no pretenden ser limitativos de los usos de la misma.

Ejemplo 1

(Comparativo)

Los ensayos de lavado con inyección de ozono en la fase líquida se llevaron a cabo de la siguiente forma: montaje de un equipo (ozonizador) con capacidad para producir 5g/h de ozono, adaptado al tambor de lavado con capacidad para 50.000 tapones. Los experimentos han sido realizados sobre una carga de 20.000 tapones sometidos a diferentes condiciones de lavado con soluciones acuosas enriquecidas con ozono. El agua de lavado ha sido reciclada completamente, siendo totalmente renovada cada 30 minutos. Las condiciones de funcionamiento están indicadas en la Tabla siguiente:

TABLA 2

Condiciones de ensayo en el Ejemplo Comparativo				
Producción de ozono	5 g/hora			
Temperatura	Ambiente			
Presión	Atmosférica			
Proporción por tapón	0,06 a 1 mg/tapón de corcho			
Tiempo de contacto	15 minutos	1 hora	5 horas	11 horas

ES 2 247 180 T3

Estos ensayos han mostrado que la penetración de la fase líquida es relativamente reducida, típicamente de 1 a 2 mm después de 6 horas. En las zonas de los tapones con macroporosidad, se observa también una penetración radial en relación al poro que no excede 2 mm.

- 5 Se han realizado diversos ensayos en fase líquida y, aunque presentasen algunos resultados positivos, no han eliminado totalmente el TCA.

Ejemplo 2

- 10 La extracción ha sido realizada en un equipo de extracción en fase gaseosa de cristal, diseñado para ese fin, y con una geometría que no de lugar a la aparición de condensación sobre los tapones, tal como se ha esquematizado en la figura 3.

- 15 Una mezcla gaseosa constituida por vapor de etanol y vapor de agua pasa a través de una bolsa de red con tapones de corcho, a un caudal de 48 l/h, durante 1 hora, a presión atmosférica y a una temperatura de 60°C. Los tapones de corcho han sido revueltos periódicamente para asegurar la misma exposición a la corriente gaseosa.

Ejemplos 3 y 4

- 20 Siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 2, se han efectuado varios ensayos, en las condiciones experimentales descritas en la Tabla 3.

TABLA 3

25

Condiciones en que la extracción debe ser realizada				
Ej. n°.	Tiempo de extracción	Flujo	Temperatura	Presión
3	2 horas			
4	5 horas			

30

35 4. Resultados

- Las muestras han sido analizadas en términos de su calidad sensorial: se sumergieron tapones, individualmente, en 100 ml de vino blanco, durante 24 horas, tiempo tras el cual se ha procedido a la apreciación olfativa del vino (comparativo).

- Todas las probetas han sido analizadas por un mínimo de 3 probadores, habiendo sido considerada positiva la presencia de TCA siempre que por lo menos 2 de ellos han coincidido en la descripción del aroma.

- 45 Se han analizado también la aparición de eventuales alteraciones en la estabilidad dimensional de los corchos, por observación visual de la deformación de los tapones y monitorización de las dimensiones de los tapones antes y después del tratamiento.

Los resultados obtenidos en esos ensayos están resumidos en la Tabla 4.

50

TABLA 4

55

Descripción de los tapones sometidos a los tratamientos			
Ejemplo	Análisis sensorial para TCA (%)		Deformación de los tapones
	Antes de la extracción	Después de la extracción	
1 (comparativo)	5,0	4,2	Fuerte cambio de la superficie del tapón al cabo de 5 horas de tratamiento
2	2,7	2,0	Ausente

60

65

ES 2 247 180 T3

TABLA 4 (continuación)

Ejemplo	Análisis sensorial para TCA (%)		Deformación de los tapones
	Antes de la extracción	Después de la extracción	
3	2,9	1,5	Ausente
	3,8	1,3	Ausente
	2,8	1,2	Ausente
4	2,7	1,5	Ausente
	5,8	2,4	Ausente

5. Conclusiones

Se puede concluir, a partir de los datos de la Tabla 4 y de los múltiples ensayos realizados, que el tratamiento estadístico de los resultados del análisis sensorial muestra una consistente mejora de los niveles residuales de TCA, en los ejemplos correspondientes a la extracción en fase vapor; la misma mejora no se observa en ensayos realizados utilizando ozono (Ejemplo 1).

ES 2 247 180 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la extracción de olores extraños en tapones o planchas de corcho, **caracterizado** porque se utiliza una mezcla gaseosa que está constituida básicamente por vapor de agua y vapor de un solvente orgánico, en presencia de aire, de forma semicontinua.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque dicho solvente orgánico es un alcohol.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado** porque dicho alcohol es etanol.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque dicha mezcla gaseosa está compuesta por vapor de etanol, vapor de agua y aire atmosférico, en proporciones de (2:10:88) hasta (20:75:5).
- 15 5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado** porque dichas proporciones están comprendidas entre (12:18:70) y (18:22:60).
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque los tapones o planchas de corcho son colocados en un flujo de gas circulante durante un período comprendido entre 10 minutos y 10 horas.
- 20 7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado** porque los tapones o planchas de corcho son colocados en un flujo de gas circulante durante un período de 1 a 6 horas.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque el procedimiento se realiza a una temperatura comprendida entre 25 y 100°C.
- 25 9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** porque el procedimiento se realiza a una temperatura comprendida entre 40 y 80°C.
- 30 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque el procedimiento se realiza a una presión comprendida entre 0,01 y 2 bar.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado** porque el procedimiento se realiza a presión atmosférica.
- 35 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado** porque los tapones o planchas de corcho son colocados en una bolsa perforada constituida por red, película perforada, alambre metálico o cualquier otro método de retención de productos de corcho y que permita el paso de la fase vapor.
- 40 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado** porque los tapones o planchas de corcho se desplazan por medio de cualquier dispositivo mecánico que asegure que la fase vapor no pasa exclusivamente por caminos preferentes.
- 45 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado** porque la mezcla gaseosa es previamente producida y parcialmente recirculada o retirada inmediatamente tras el paso por el corcho.
15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado** porque el enfriamiento del corcho tras el tratamiento se realiza utilizando corriente de aire, tanto forzado como expuesto a convección natural.
- 50 16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado** porque el TCA retirado, así como otros compuestos con aromas, son retenidos en un sistema de lavado de gases, tanto por contacto con una solución en una torre de absorción o por retención en un sistema de trampa de nitrógeno líquido, o incluso por incineración catalítica del exceso de vapor.

55

60

65

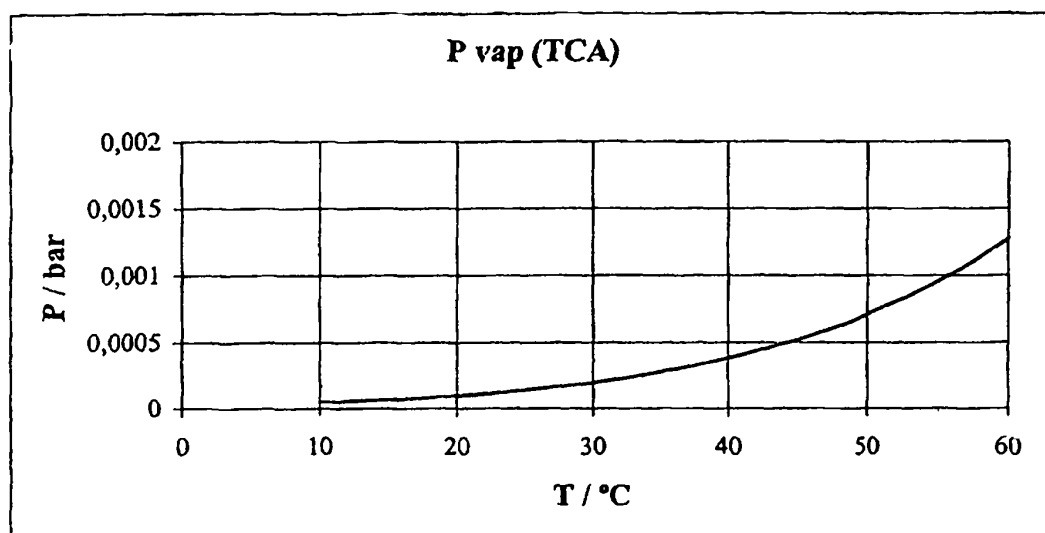


Fig. 1

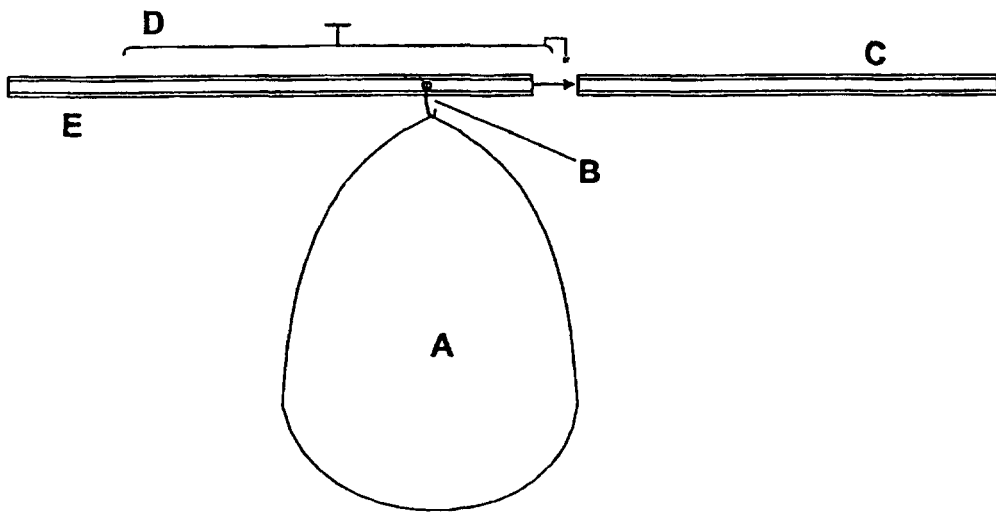


Fig. 2

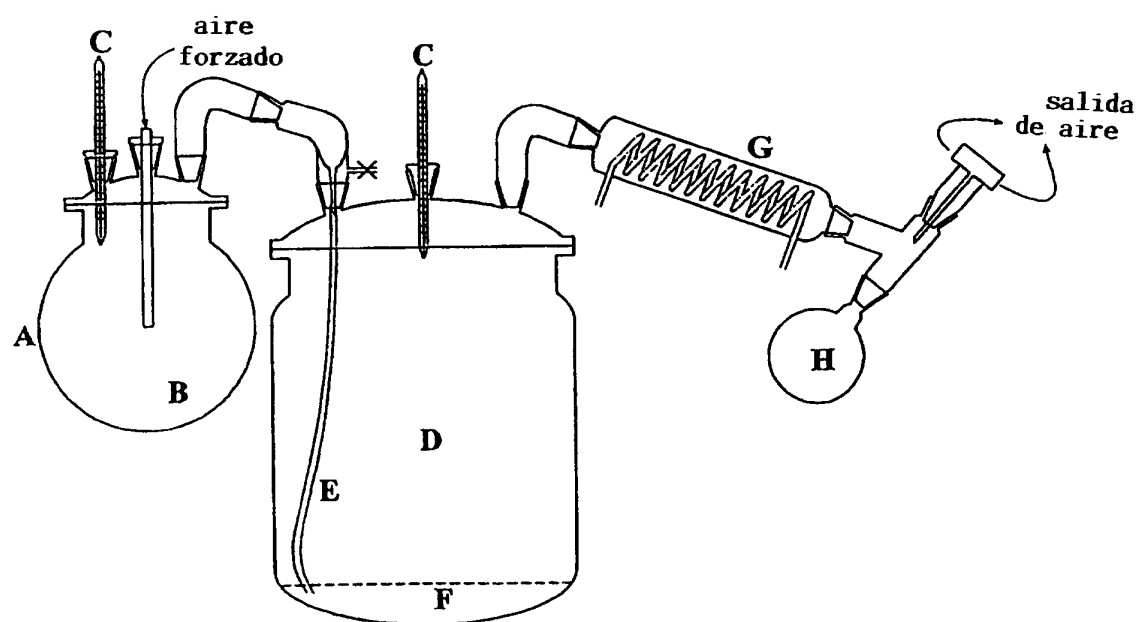


Fig. 3