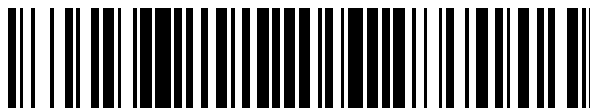


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 423 255**

21 Número de solicitud: 201230373

51 Int. Cl.:

B27K 7/00 (2006.01)

B67B 1/03 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

13.03.2012

43 Fecha de publicación de la solicitud:

18.09.2013

Fecha de la concesión:

24.09.2014

45 Fecha de publicación de la concesión:

01.10.2014

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD DE SALAMANCA (100.0%)
Patio de Escuelas, 1
37008 Salamanca (Salamanca) ES**

72 Inventor/es:

**SALVADOR PALACIOS, Francisco;
IZQUIERDO MISIEGO, Carmen;
SÁNCHEZ MONTERO, M^a Jesús;
MONTERO GARCÍA, Jessica y
MARTÍN SÁNCHEZ, Nicolás**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **Procedimiento para la eliminación de haloanisoles y halofenoles presentes en el corcho e instalación para llevar a cabo dicha eliminación**

57 Resumen:

Procedimiento para la eliminación de haloanisoles y halofenoles presentes en el corcho e instalación para llevar a cabo dicha eliminación.

La presente invención pertenece al campo de los procedimientos para la eliminación de haloanisoles y halofenoles presentes en el corcho así como de las instalaciones empleadas para llevar a cabo dicha eliminación, donde el procedimiento para la eliminación de compuestos halogenados derivados del anisol y del fenol presentes en el corcho está basado en la desorción térmica en estado gaseoso de dichos compuestos del corcho mediante la aplicación de vacío así como la instalación donde se lleva a cabo dicho procedimiento.

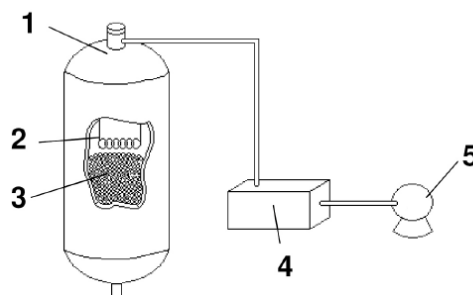


FIG. 1

ES 2 423 255 B1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la eliminación de haloanisoles y halofenoles presentes en el corcho e instalación para llevar a cabo dicha eliminación

5

OBJETO DE LA INVENCION

La presente invención pertenece al campo de los procedimientos para la eliminación de haloanisoles y halofenoles presentes en el corcho así como de las instalaciones empleadas para llevar a cabo dicha eliminación.

10

El objeto principal de la presente invención es un procedimiento para la eliminación de compuestos halogenados derivados del anisol y del fenol presentes en el corcho basado en la desorción térmica en estado gaseoso de dichos compuestos del corcho mediante la aplicación de vacío, así como la instalación donde se lleva a cabo el procedimiento anterior.

15

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

El corcho es un material natural, procedente de la corteza de un árbol denominado "Quercus Suber". Su estructura celular está formada por unidades muertas llenas de aire, dispuestas de forma muy regular.

20

Normalmente su composición química varía en función del tipo de corcho, su origen y la edad del árbol. Los componentes más habituales del corcho son: la suberina (del orden del 46%), que es la responsable de la gran compresibilidad y elasticidad del corcho; la lignina (25%), celulosa y otros polisacáridos (12%), sustancias ceroides (6%), que son las principales responsables de la impermeabilidad del corcho, taninos (6%), y otros compuestos (5%).

25

Su composición química, junto con su estructura característica proporcionan al corcho unas propiedades físicas que lo convierten en un material con múltiples aplicaciones entre las que destaca la fabricación de tapones para el cierre de envases, por ejemplo botellas de vino, brandy, champán, cava, whisky, etc. En esta aplicación, resulta primordial que el tapón respete las características organolépticas del contenido del envase.

30

En este sentido, la industria del corcho ha sufrido lo que se denomina "sabor a corcho", es decir, la aparición de un sabor y/o aroma desagradable en las bebidas cuyas botellas han sido selladas con tapón de corcho. Este olor o sabor, cuando está presente, deteriora la calidad del contenido de las botellas, lo cual supone importantes pérdidas económicas para las industrias.

35

Hoy en día, es de sobra conocido, que las sustancias responsables de este efecto son compuestos halogenados derivados del anisol. Entre ellos destacan el 2,3,4,6- tetracloroanisol (TeCA), el pentacloroanisol (PCA), el 2,4,6-tribromoanisol (TBA), pero sobretodo el 2,4,6-tricloroanisol (TCA).

40

Todos estos haloanisoles son muy contaminantes, capaces de arruinar las propiedades organolépticas de cualquier líquido, produciendo olores y sabores desagradables, que podríamos denominar fúngicos o a moho. Esto es debido muy posiblemente a su elevada volatilidad. Su umbral de percepción olfativa y gustativa es muy bajo, de tal forma que una cantidad muy pequeña se percibe ya a través del gusto o el olfato. Para el caso del TCA, 1.5-3 ng/l de dicho compuesto en una solución alcohólica como el vino, es suficiente para ser detectado.

45

La contaminación por parte de los haloanisoles tiene su origen en otros compuestos, los halofenoles. Estas sustancias han sido ampliamente utilizadas como pesticidas, a pesar de ser muy contaminantes y perdurar en la atmósfera durante largos periodos de tiempo. Por ello, los halofenoles se pueden encontrar como contaminantes tanto en aguas como en suelos y en la atmósfera. Ante la elevada toxicidad de estos compuestos, algunos microorganismos presentes en el corcho no los pueden degradar al entrar en contacto con estos compuestos, por lo que los transforman en haloanisoles, a través de una reacción de biometilación. Por todo esto, se puede decir que el verdadero origen de la contaminación del corcho por haloanisoles es un problema de contaminación ambiental.

50

55

Las pérdidas económicas que sufren las industrias de todo el mundo por la contaminación con haloanisoles son enormes y difíciles de calcular. Por ello, existe un interés creciente por eliminar estos contaminantes del corcho. A pesar del enorme esfuerzo que se está haciendo por resolver este problema, en la actualidad no existe ningún

tratamiento que resulte totalmente efectivo, habiéndose desarrollado diferentes estrategias, como evitar la formación de haloanisoles, evitar la migración de los haloanisoles al líquido o eliminar los haloanisoles existentes en el corcho.

5 En el documento ES2076185 se detalla un proceso basado en lavar el tapón con una solución acuosa de naturaleza alcalina, con objeto de evitar la formación de haloanisoles mediante la eliminación de los microorganismos que los producen.

10 Un procedimiento similar se describe en la patente ES2255458, la cuál plantea la inhibición de las sustancias causantes del mal olor, mediante la adición y enriquecimiento del corcho con sales de carbonato y bicarbonato de metales alcalinos y alcalinoterreos. En este caso, la invención se basa en provocar un cambio químico que haga que los microorganismos se modifiquen, con la consiguiente inhibición de la formación de haloanisoles.

15 La radiación con microondas ha sido propuesta con el fin de eliminar los haloanisoles del tapón en la patente ES2310030 donde se dice que la acción de esta radiación logra esterilizar el corcho y por consiguiente reducir su contaminación. El proceso intenta ir más allá, tratando no sólo la superficie, sino que aplicando una potencia variable intenta alcanzar el interior del corcho.

20 Existen otras técnicas mediante aceleradores de electrones que llevan a cabo, mediante emisiones β , la eliminación de los microorganismos con la consecuente esterilización total del tapón del corcho.

25 El uso de barreras físicas para impedir que los haloanisoles entren en contacto con el líquido, es otra de las estrategias utilizadas. Dentro de este campo, se encuentra el documento ES2148796 cuyo procedimiento se basa en revestir el tapón de corcho, o derivado del corcho, con una sustancia, generalmente silicona, que impida que las sustancias contaminantes del tapón entren en contacto con el líquido envasado.

30 Todos estos procedimientos están orientados a impedir la formación del contaminante o a que este se ponga en contacto con el líquido envasado, pero ninguno de ellos es capaz de eliminar los haloanisoles y otros contaminantes ya existentes. Para resolver este problema, se han propuesto diferentes alternativas basadas en distintos principios químico físicos.

35 Un procedimiento de eliminación basado en un proceso de adsorción se ha propuesto en el documento WO01/41989. Este consiste en eliminar el contaminante presente en el corcho, mediante contacto con una suspensión acuosa de carbón activado, procedente de cáscara de coco. Unas condiciones adecuadas favorecerán la migración del contaminante hacia el carbón activado, quedando adsorbido en él.

Otro principio químico físico aparentemente eficaz para la eliminación de los contaminantes es la extracción. En este contexto, son numerosos los procedimientos que se han propuesto.

40 En la patente ES2216965, se lleva a cabo la extracción con un fluido denso, proponiendo como más apropiado el CO₂. De acuerdo con esta invención, el CO₂ bajo presión (100-300 bar), se pone en contacto con el corcho a una cierta temperatura (40-80 °C), logrando así eliminar las sustancias no deseadas. Mediante este procedimiento se extraen también numerosos compuestos existentes en el corcho, por lo que se aconseja la adición de un cosolvente para mejorar la selectividad de la extracción. El principal inconveniente que presenta este
45 procedimiento es su elevado coste.

50 Una variante de este método se puede considerar al documento EP2033751, en el cuál un gas inerte (dióxido de carbono, nitrógeno o gases nobles como argón o mezclas) se emplea para tratar el corcho con la misma finalidad. En este caso, las condiciones de presión a las que se lleva a cabo el proceso son moderadas, haciendo significativamente más barato el procedimiento.

Por otra parte, la extracción de los haloanisoles con vapor de agua se ha convertido en uno de los procedimientos más habituales, habiéndose propuesto numerosas variantes.

55 Un procedimiento ampliamente conocido es el que se recoge en el documento ES2268459, donde se lleva a cabo la extracción significativa de compuestos presentes en el corcho, en particular el TCA, por destilación con vapor de agua. El vapor y el agua a una cierta presión (inferior a 0.8 bar) permiten expulsar los contaminantes presentes en el interior de las células del corcho. Este procedimiento es similar al recogido en la patente

ES2019562, con la salvedad de que el primero permite tratar el corcho en todas sus variedades, tanto corcho granulado como discos y tapones, mientras que el segundo únicamente se considera válido para corcho de pequeño tamaño. Además, este último comprende algunas etapas adicionales, como triturado, precalentamiento y enfriamiento del corcho.

5 Otro procedimiento que emplea vapor de agua para la extracción del contaminante está descrito en la patente ES2237133. En este caso, el proceso está favorecido por el empleo de vapor de agua a presión (2-30 bar). La duración del tratamiento es corta, inferior a 1 minuto y va seguida de una expansión rápida y brutal, hasta que el recipiente alcanza la presión atmosférica.

10 Otra forma de favorecer la extracción con vapor de agua, es incluyendo en la corriente otros componentes. Así, la patente ES2247180 contempla el uso de mezclas gaseosas constituidas por vapor de agua y un solvente orgánico, concretamente etanol, en presencia de aire y de forma semicontinua.

15 La patente ES2259547 propone la eliminación de los contaminantes mediante un proceso basado en la extracción con un líquido, generalmente agua o agua con tensioactivos, que se desarrolla en tres etapas. En la primera el corcho se pone en contacto con el líquido, aportando energía calorífica y creando un ambiente de vacío (baja presión). Esa depresión hace que escapen hacia el exterior las burbujas de aire atrapadas en los poros del corcho, con lo que se facilita la entrada del líquido destinado a la descontaminación. En la segunda
20 etapa el corcho se deja en reposo y en la tercera se seca aplicando diferentes metodologías conocidas en el sector.

Además, el umbral de percepción olfativa y gustativa de los haloanisoles es tan bajo (por ejemplo para el caso del TCA 1.5-3.5 ng/l en una disolución hidroalcohólica (vino) es suficiente para ser detectado) que se requieren
25 unos niveles de eliminación de los haloanisoles del corcho tan altos que la mayoría de los métodos anteriormente propuestos no logran alcanzar.

En otras ocasiones, el coste de las instalaciones, del procesado y de la energía utilizada, son tan elevados que hacen inviables muchos de los procedimientos propuestos.

30 Por otro lado, el corcho es un material delicado, con una estructura, composición química y propiedades muy definidas. Tratamientos enérgicos, en los que se emplean temperaturas y/o presiones elevadas acaban produciendo alteraciones y degradaciones importantes en su estructura y composición. Otros, métodos basados en la extracción de los contaminantes con disolventes líquidos (agua, etanol, etc.) o gaseosos (vapor de agua, CO₂, etc.) eliminan, junto a los contaminantes, otros componentes valiosos del corcho, como ceras, suberina, taninos, etc., alterando así sus propiedades.

En otras ocasiones, en las que se emplean sustancias para la eliminación de los contaminantes, estas acaban a su vez contaminando el corcho.

40 El solicitante desconoce la existencia de tratamientos que reúnan las condiciones necesarias para la eliminación de los haloanisoles presentes en el corcho de manera eficaz, para todas las formas de corcho, tanto en grandes trozos como granular, sin tener que llevar a cabo una disolución previa en un líquido o en un fluido supercrítico para la posterior extracción de los contaminantes, y donde dichos procedimientos no produzcan alteraciones en
45 la estructura y composición química del corcho.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

50 La presente invención se refiere a un procedimiento para la eliminación de haloanisoles y halofenoles presentes en el corcho que comprende una etapa de desorción térmica en estado gaseoso de los haloanisoles y halofenoles presentes en el corcho mediante la aplicación de una presión de vacío.

Para conseguir y garantizar que los haloanisoles y halofenoles se encuentren en estado gaseoso, la etapa de desorción se debe dar a una temperatura superior a la temperatura de ebullición de dichos compuestos
55 contaminantes, es decir, de los haloanisoles y de los halofenoles, temperaturas que varían en función de la presión de vacío aplicada al corcho.

Los puntos de fusión y ebullición de dichos compuestos contaminantes disminuyen rápidamente cuando se

reduce la presión, de tal forma que si ésta es muy baja, los compuestos estarán en estado gaseoso a temperaturas relativamente bajas. En la Tabla 2 se muestra como cambia el punto de ebullición del 2,4,6-tricloroanisol (TCA) con la presión. De acuerdo con estos datos el TCA a una presión de 0.1 mbar estaría en estado gaseoso a 19.5 °C; a 1 mbar requeriría 56 °C; a 10 mbar 98 °C y a 1000 mbar 239 °C. Así pues, la desorción térmica de esos contaminantes es posible realizarla a temperaturas moderadas, si se emplean presiones muy bajas.

En la Tabla 1 aparecen recogidos dichos puntos para los haloanisoles y halofenoles más frecuentes en el corcho. En general son compuestos con altos puntos de ebullición que se incrementan a medida que aumenta el número de cloros sustituidos en la molécula. Los haloanisoles presentan unos puntos de fusión y ebullición ligeramente más bajos que los halofenoles por lo que son algo más volátiles.

Tabla 1. Puntos de fusión y ebullición de halofenoles y haloanisoles a presión atmosférica.

Compuesto	Tª fusión(°C)	Tª ebullición (°C)
2,4,6-triclorofenol (TCF)	69.5	246
2,3,4,6-tetraclorofenol (TeCF)	115	288
pentaclorofenol (PCF)	190	310
Tribromofenol (TBF)	95	286
2,4,6-tricloroanisol (TCA)	60-62	240
1,2,3,5-tetracloroanisol (TeCA)		280
pentacloroanisol (PCA)		305
Tribromoanisol (TBA)	88	298

Estos puntos de fusión y ebullición disminuyen rápidamente cuando se reduce la presión por debajo de la presión atmosférica, es decir, en condiciones de vacío, de tal forma que si ésta es muy baja, los compuestos estarán en estado gaseoso a temperaturas relativamente bajas. En la Tabla 2 se muestra como cambia el punto de ebullición del TCA con la presión. De acuerdo con estos datos el TCA a una presión de 0.1 mbar estaría en estado gaseoso a 19.5 °C; a 1 mbar requeriría 56 °C; a 10 mbar 98 °C y a 1000 mbar 239 °C. Así pues, la desorción térmica de esos contaminantes es posible realizarla a temperatura ambiente, si se emplean presiones de vacío del orden de 0.01 mbar.

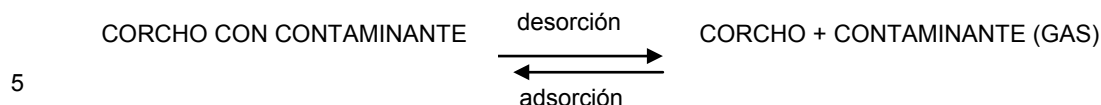
Tabla 2. Evolución de la temperatura de ebullición del 2,4,6-tricloroanisol (TCA) con la presión.

Presión (mbar)	Temperatura ebullición (°C)
0.05	10
0.10	19.5
0.50	44.5
1	56
10	98
100	157
500	215
1000	239

Estas condiciones de vacío en el proceso de desorción no solo están encaminadas a rebajar el punto de ebullición de los haloanisoles y halofenoles presentes en el corcho, sino también a desplazar el equilibrio de adsorción-desorción que se establece, a favor de la desorción.

Los contaminantes permanecen en la estructura del corcho adsorbidos en su superficie de acuerdo con el

siguiente equilibrio dinámico:



10 Este equilibrio se ve desplazado en favor de la desorción a medida que las condiciones de vacío retiran las moléculas de los contaminantes haloanisoles y halofenoles que se van desorbiendo de la estructura del corcho. Ese desplazamiento del equilibrio a favor de la desorción también está favorecido por un incremento de la temperatura, ya que con el calor se rompen los enlaces que mantienen unidos los contaminantes a la superficie del corcho. Estos enlaces pueden ser fuertes, por lo que no sólo se necesita llegar a una temperatura determinada para que el contaminante esté en estado gaseoso, sino que se necesita una temperatura algo superior para romper esos enlaces.

15 La invención se refiere también a la instalación para llevar a cabo el procedimiento de eliminación de haloanisoles y halofenoles presentes en el corcho descrito anteriormente.

20 La instalación comprende un depósito donde se coloca el corcho a tratar, depósito que es capaz de soportar condiciones de presión de vacío de hasta al menos 0.01 mbar. El depósito comprende a su vez un dispositivo de calentamiento del corcho.

La instalación comprende además un dispositivo de aplicación de vacío que se encuentra conectado al depósito para la aplicación de la presión de vacío.

25 El corcho sobre el que se aplica el procedimiento para la eliminación de haloanisoles y halofenoles descrito anteriormente y que está contenido en el depósito de la instalación descrita también con anterioridad puede presentarse en cualquier forma y tamaño: trozos de corteza, planchas, discos, tapones, gránulos, etc.

30 Las principales ventajas que aporta el procedimiento y la instalación de la presente invención respecto a los procedimientos e instalaciones conocidos son:

- Es un procedimiento sencillo y fácil de llevar a cabo ya que se realiza en una sola etapa.
- No se utiliza ninguna sustancia adicional durante el proceso, por lo que no hay posibilidad de contaminación del corcho.
- Los costes de la instalación son muy bajos si se comparan con los de otros procedimientos, como los de extracción con CO₂ supercrítico, vapor de agua, etc.
- Los costes de manipulación y energéticos son muy pequeños, ya que las temperaturas a las que se calienta el corcho son bajas y en algunos casos podrían no existir. Por otro lado, los costes energéticos para hacer el correspondiente vacío son siempre muy reducidos.
- Permite tratar grandes volúmenes de corcho en un solo tratamiento sin encarecer excesivamente la instalación, haciendo el proceso muy económico. Depósitos de 10, 20 m³ y mayores pueden ser fácilmente utilizados.
- El control sobre la temperatura y el vacío permiten a su vez controlar fácilmente el proceso de limpieza del corcho, evitando su degradación y la eliminación de sustancias valiosas como ceras, taninos, etc.
- Puede aplicarse a cualquier formato y tamaño del corcho como: trozos de corteza, grandes planchas, discos, tapones, corcho granular, etc.
- Puede utilizarse con corcho recién arrancado del árbol y antes o después de tratamientos mecánicos y/o químicos generalmente conocidos y habituales en el procesado del corcho, como por ejemplo el hervido o tratamiento con agua caliente.
- Puede utilizarse después de otros tratamientos de purificación del corcho que por sus limitaciones no pueden alcanzar el grado de limpieza deseado.

DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

55 Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, de acuerdo con un ejemplo preferente de realización práctica de la misma, se acompaña como parte integrante de dicha descripción, un juego de dibujos en donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

Figura 1.- Muestra una vista en esquema de la instalación para la eliminación de haloanisoles y halofenoles presentes en el corcho de la presente invención.

5 **REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCÓN**

Se describe a continuación un modo de realización preferente y nunca limitativo del procedimiento para la eliminación de haloanisoles y halofenoles presentes en el corcho de la presente invención, así como de la instalación para llevar a cabo dicho procedimiento de eliminación.

10 El procedimiento de eliminación comprende una etapa de desorción térmica en estado gaseoso de los haloanisoles y halofenoles del corcho mediante la aplicación de una presión de vacío.

15 Preferentemente, la presión de vacío se encuentra en el rango entre 1000 mbar y 0.01 mbar, y la temperatura entre 310 °C y 0 °C, con lo que el procedimiento conseguiría eliminar los siguientes compuestos a un nivel por debajo del umbral de percepción olfativa y gustativa en caso de que el corcho se utilice como tapón de una botella de una solución alcohólica como el vino:

2,4,6-triclorofenol (TCF)
2,3,4,6-tetraclorofenol (TeCF)
pentaclorofenol (PCF)
Tribromofenol (TBF)
2,4,6-tricloroanisol (TCA)
1,2,3,5-tetracloroanisol (TeCA)
pentacloroanisol (PCA)
Tribromoanisol (TBA)

20 donde el umbral de percepción para los anteriores compuestos está situado en 1.5-3 ng/l de compuesto en una solución alcohólica como el vino.

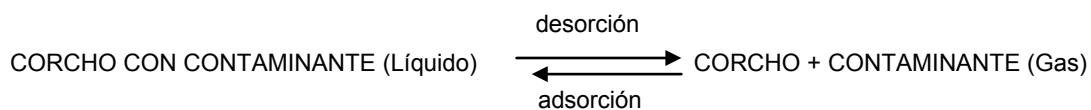
25 Más preferentemente, la presión de vacío se encuentra en el rango entre 1000 mbar y 0.01 mbar, y la temperatura para la desorción térmica en el corcho de entre 246 °C y 0 °C, con lo que el procedimiento consigue eliminar los siguientes compuestos a un nivel por debajo del umbral de percepción olfativa y gustativa en caso de que el corcho se utilice como tapón de una botella de una solución alcohólica como el vino:

2,4,6-triclorofenol (TCF)
2,4,6-tricloroanisol (TCA)

30 donde el umbral de percepción para los anteriores compuestos está situado en 2.5 ng/l de compuesto en una solución alcohólica como el vino.

35 Mas preferentemente, la eliminación selectiva del 2,4,6-tricloroanisol (TCA) se lleva a cabo aplicando una presión de vacío de 0.1 mbar con unas condiciones de temperatura de la desorción térmica de al menos 19.5 °C; o bien aplicando una presión de vacío de 1 mbar con unas condiciones de temperatura de la desorción térmica de al menos 56 °C; o bien aplicando una presión de vacío de 10 mbar con unas condiciones de temperatura de al menos 98 °C o bien aplicando una presión de vacío de 1000 mbar con unas condiciones de temperatura de la desorción térmica de al menos 239 °C, además de cualquier par de presión-temperatura incluido en los valores extremos anteriores y proporcional a los mismos y que un experto en la materia sería capaz de formular a la vista de los valores anteriores.

40 Temperaturas y vacíos en los que los haloanisoles no alcanzaran el punto de ebullición, pero sí el punto de fusión, también podrían ser utilizadas. En este caso, el haloanisol estaría en estado líquido, si bien siempre existiría un equilibrio líquido-gas.



5 De esta forma, al existir un vacío continuado que retira el contaminante (gas), el corcho acabaría libre de contaminante.

10 En estas condiciones de vacío y temperatura, en las que el contaminante contenido en el corcho estaría en estado líquido, el proceso de desorción es mucho más lento y menos eficaz que cuando se utiliza vacíos y temperaturas que garantizan que el contaminante está en estado gas; por lo que el uso de esos vacíos y temperaturas son menos recomendables.

15 El tiempo de la etapa de desorción es otra variable que puede ser controlada en dicho procedimiento. Cuanto más tiempo se someta al corcho a la etapa de desorción térmica, mayor será el grado de eliminación de los haloanisoles y halofenoles.

20 En resumen, se puede decir que el proceso de desorción térmica se puede controlar en función de la temperatura, la presión y el tiempo de tratamiento.

Estas tres variables permiten operar en condiciones muy diversas:

- Con temperaturas altas y vacíos grandes, el tiempo de tratamiento se acorta ya que el proceso es rápido. Sin embargo, en estas condiciones también se pueden desorber otras sustancias menos volátiles que estén presentes en el corcho, como ceras, taninos, etc., y si la temperatura es muy alta el corcho puede sufrir degradación.
- Con temperaturas bajas y vacíos pequeños el tiempo se alarga y puede que los contaminantes menos volátiles no se eliminen totalmente, sin embargo la estructura y composición química del corcho permanecerán muy estables.
- Temperaturas intermedias y grandes vacíos pueden ser las condiciones más recomendables.

Presiones por debajo de la atmosférica, hasta 0.05 mbar e incluso más bajas, pueden ser utilizadas. Sin embargo, vacíos muy grandes son difíciles de conseguir y requieren equipos más caros.

35 Por otro lado, el corcho es bastante estable hasta temperaturas de 135 °C, por lo que temperaturas superiores solo podrán utilizarse durante cortos periodos de tiempo. Temperaturas entre 100 y 135 °C son las más recomendables. Temperaturas más bajas, incluso hasta 0 °C, pueden usarse, si bien el tiempo de tratamiento se alarga, pero tienen la ventaja de que el coste energético del calentamiento del corcho se reduce o desaparece. De esta manera el rango de temperaturas utilizables se extiende preferentemente desde 0° C hasta unos 240 °C.

40 Otro aspecto importante a tener en cuenta es la cantidad de agua retenida por el corcho. El corcho de una forma natural, puede retener agua procedente de la humedad ambiental, o de tratamientos previos a los que ha sido sometido, como hervido, extracción con vapor, etc, llegando a alcanzar valores del 3-15%.

45 Al ser el agua un compuesto con un punto de ebullición bastante inferior al de los haloanisoles y estar en cantidades mayoritarias frente a estos, durante el proceso de desorción térmica a vacío, se va a desorber de manera preferente, consumiendo una gran cantidad de energía durante el proceso. Por ello, es aconsejable aplicar el tratamiento de desorción térmica a vacío con un corcho que no supere un grado de humedad del 20%.

50 Estudios previos realizados en el laboratorio, han puesto de manifiesto que la eficacia y la rapidez de la desorción térmica a vacío es mayor si los contaminantes presentes en el corcho (haloanisoles y halofenoles) han sido sometidos a un proceso de recristalización, por medio de un hervido del corcho en agua y posterior secado, inmediatamente anterior a la desorción térmica, con lo cual los haloanisoles y halofenoles se encuentran en estado recristalizado.

55

EJEMPLO 1.

En varios ensayos realizados en el laboratorio se obtuvieron los siguientes resultados:

5 Se utilizó corcho granular con una contaminación de TCA de 10,43 ng/l.

Aplicando el procedimiento de la invención durante 10 horas a 100 °C y a una presión de 0,1mbar se redujo su nivel de TCA a 2,5 ng/l.

10 Aplicando el procedimiento de la invención durante 10 horas a 115 °C y a una presión de 0,1mbar se redujo su nivel de TCA a 2,3 ng/l.

Aplicando el procedimiento de la invención durante 15 horas a 100 °C y a una presión de 0,1mbar se redujo su nivel de TCA a 0,3 ng/l,

15 todos ellos por debajo del umbral de percepción del TCA en una solución alcohólica como el vino.

En la Figura 1 se muestra el esquema de una instalación para llevar a cabo la desorción térmica en condiciones de vacío de los haloanisoles y halofenoles presentes en el corcho del procedimiento de eliminación descrito anteriormente.

20 La instalación comprende un depósito (1) donde se coloca el corcho (3) a tratar, depósito (1) que es capaz de soportar condiciones de presión de vacío de hasta al menos 0.01 mbar. El depósito (1) comprende a su vez un dispositivo (2) de calentamiento del corcho (2), que preferentemente es un intercambiador de calor. El depósito (1) está térmicamente aislado para minimizar las pérdidas de calor y reducir así los costes de calentamiento.

25 La instalación comprende además un dispositivo de aplicación de vacío (5), que preferentemente es una bomba de vacío, que se encuentra conectado al depósito (1).

30 La instalación comprende además un dispositivo de recogida (4) de los contaminantes desorbidos, es decir, de los haloanisoles y halofenoles, que está dispuesto entre el depósito (1) y el dispositivo de aplicación de vacío (5) cuya misión es recoger los contaminantes y cualquier otra sustancia desorbida. Con esto se evita que los contaminantes se emitan al exterior y se conviertan en una nueva fuente de contaminación del corcho. Sirve también de filtro de protección del dispositivo de aplicación de vacío (5) que podría verse dañado por las sustancias desorbidas. Este dispositivo de recogida (4) de los contaminantes desorbidos puede ser un condensador, una trampa fría, un lecho adsorbente, o similar.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para la eliminación de haloanisoles y halofenoles presentes en el corcho caracterizado porque comprende una etapa de desorción térmica en estado gaseoso de los haloanisoles y halofenoles presentes en el corcho mediante la aplicación de una presión de vacío.
- 10 2.- Procedimiento para la eliminación de haloanisoles y halofenoles presentes en el corcho según reivindicación 1 caracterizado porque la presión de vacío se encuentra en el rango entre 1000 mbar y 0.01 mbar con una temperatura de desorción térmica en el corcho de entre 310 °C y 0 °C.
- 3.- Procedimiento para la eliminación de haloanisoles y halofenoles presentes en el corcho según reivindicación 2 caracterizado porque la presión de vacío se encuentra en el rango entre 1000 mbar y 0.01 mbar con una temperatura de desorción térmica en el corcho de entre 246 °C y 0 °C.
- 15 4.- Procedimiento para la eliminación de haloanisoles y halofenoles presentes en el corcho según reivindicación 3 caracterizado porque la presión de vacío es de 0.1 mbar con una temperatura de desorción térmica de al menos 19.5 °C.
- 20 5.- Procedimiento para la eliminación de haloanisoles y halofenoles presentes en el corcho según reivindicación 3 caracterizado porque la presión de vacío es de 1 mbar con una temperatura de desorción térmica de al menos 56 °C.
- 25 6.- Procedimiento para la eliminación de haloanisoles y halofenoles presentes en el corcho según reivindicación 3 caracterizado porque la presión de vacío es de 10 mbar con una temperatura de al menos 98 °C.
- 30 7.- Procedimiento para la eliminación de haloanisoles y halofenoles presentes en el corcho según reivindicación 3 caracterizado porque la presión de vacío es de 1000 mbar con una temperatura de desorción térmica de al menos 239 °C.
- 8.- Procedimiento para la eliminación de haloanisoles y halofenoles presentes en el corcho según reivindicación 4 caracterizado porque la etapa de desorción térmica se aplica durante 10 horas a 100 °C y a una presión de 0,1mbar para reducir el contenido del 2,4,6-tricloroanisol (TCA) de 10,43 ng/l a 2,5 ng/l.
- 35 9.- Procedimiento para la eliminación de haloanisoles y halofenoles presentes en el corcho según reivindicación 4 caracterizado porque la etapa de desorción térmica se aplica durante 10 horas a 115 °C y a una presión de 0,1mbar para reducir el contenido del 2,4,6-tricloroanisol (TCA) de 10,43 ng/l a 2,3 ng/l.
- 40 10.- Procedimiento para la eliminación de haloanisoles y halofenoles presentes en el corcho según reivindicación 4 caracterizado porque la etapa de desorción térmica se aplica durante 15 horas a 100 °C y a una presión de 0,1mbar para reducir el contenido del 2,4,6-tricloroanisol (TCA) de 10,43 ng/l a 0,3 ng/l.
- 45 11.- Procedimiento para la eliminación de haloanisoles y halofenoles presentes en el corcho según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque el corcho se presenta en forma de trozo de corteza, plancha, disco, tapón o gránulos.
- 12.- Procedimiento para la eliminación de haloanisoles y halofenoles presentes en el corcho según reivindicación 11 caracterizado porque el corcho presenta un grado de humedad de hasta el 20%.
- 50 13.- Procedimiento para la eliminación de haloanisoles y halofenoles presentes en el corcho según reivindicación 1, caracterizado porque comprende una etapa adicional de recristalización de los haloanisoles y halofenoles, previamente a la desorción térmica.
- 55 14.- Procedimiento para la eliminación de haloanisoles y halofenoles presentes en el corcho según reivindicación 13, caracterizado porque la recristalización comprende un hervido en agua y posterior secado del corcho.
- 15.- Instalación para llevar a cabo el procedimiento de eliminación de haloanisoles y halofenoles presentes en el corcho de cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque comprende un depósito (1) donde se coloca el corcho (3) a tratar y un dispositivo de aplicación de vacío (5) que se encuentra conectado al depósito

(1) para la aplicación de la presión de vacío.

5 16.- Instalación para llevar a cabo el procedimiento de eliminación de haloanisoles y halofenoles presentes en el corcho según reivindicación 15 caracterizado porque el depósito (1) comprende a su vez un dispositivo de calentamiento (2) del corcho.

10 17.- Instalación para llevar a cabo el procedimiento de eliminación de haloanisoles y halofenoles presentes en el corcho según reivindicación 16 caracterizado porque el dispositivo (2) de calentamiento del corcho (2) es un intercambiador de calor.

18.- Instalación para llevar a cabo el procedimiento de eliminación de haloanisoles y halofenoles presentes en el corcho según reivindicación 17 caracterizado porque el depósito (1) está térmicamente aislado.

15 19.- Instalación para llevar a cabo el procedimiento de eliminación de haloanisoles y halofenoles presentes en el corcho según reivindicación 15 caracterizado porque el dispositivo de aplicación de vacío (5) es una bomba de vacío o, un eyector.

20 20.- Instalación para llevar a cabo el procedimiento de eliminación de haloanisoles y halofenoles presentes en el corcho según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 19 caracterizado porque comprende además un dispositivo de recogida (4) de los contaminantes desorbidos dispuesto entre el depósito (1) y el dispositivo de aplicación de vacío (5).

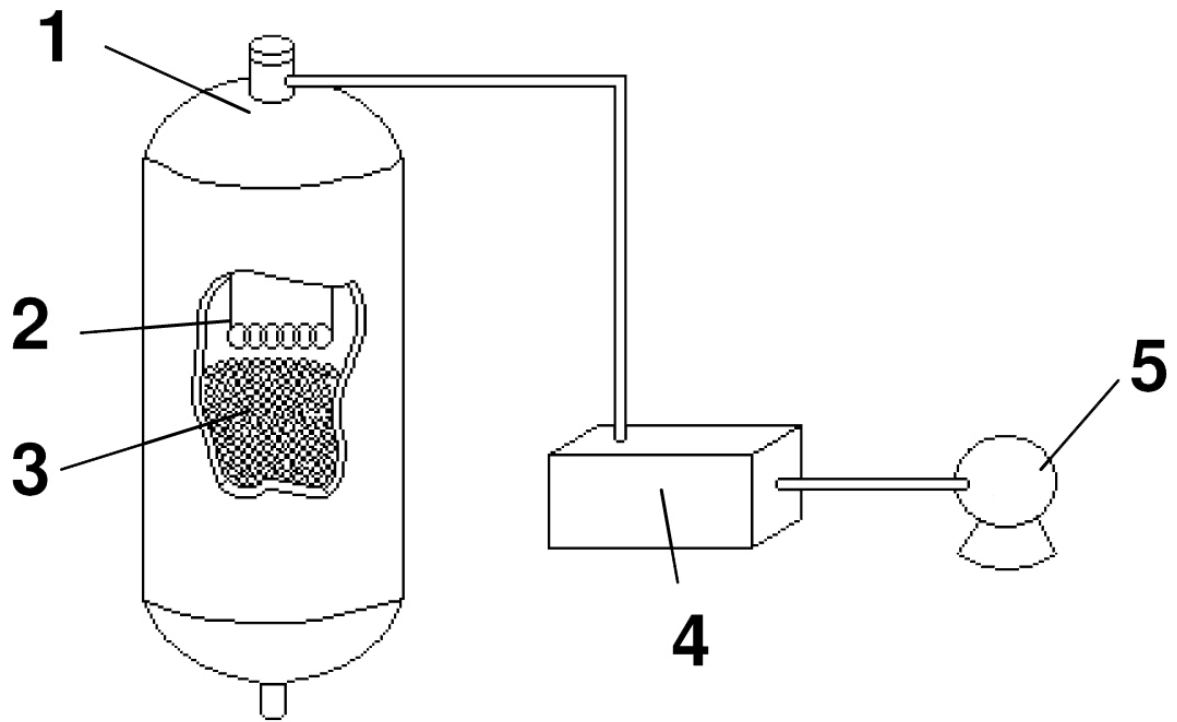


FIG. 1



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201230373

②② Fecha de presentación de la solicitud: 13.03.2012

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **B27K7/00** (2006.01)
B67B1/03 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	WO 2005025825 A1 (DEGUSSA et al.) 24.03.2005, reivindicaciones.	1-20
A	WO 2010040949 A1 (UNIV LA ROCHELLE et al.) 15.04.2010, reivindicaciones.	1-20
A	WO 2004004995 A1 (GODOY VARO JOSE LUIS) 15.01.2004, reivindicaciones.	1-20
A	ES 2247180 T3 (INST SUPERIOR TECNICO et al.) 01.03.2006, reivindicaciones.	1-20
A	EP 1216123 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE et al.) 26.06.2002, reivindicaciones.	1-20
A	ES 2268459 T3 (AMORIM & IRMAOS S A) 16.03.2007, reivindicaciones.	1-20
A	ES 2216965 T3 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE et al.) 01.11.2004, reivindicaciones.	1-20

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
04.03.2013

Examinador
I. Abad Gurumeta

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B27K, B67B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 04.03.2013

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-20	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-20	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	WO 2005025825 A1 (DEGUSSA et al.)	24.03.2005
D02	WO 2010040949 A1 (UNIV LA ROCHELLE et al.)	15.04.2010
D03	WO 2004004995 A1 (GODOY VARO JOSE LUIS)	15.01.2004
D04	ES 2247180 T3 (INST SUPERIOR TECNICO et al.)	01.03.2006
D05	EP 1216123 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE et al.)	26.06.2002
D06	ES 2268459 T3 (AMORIM & IRMAOS S A)	16.03.2007
D07	ES 2216965 T3 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE et al.)	01.11.2004

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La invención se refiere a un procedimiento y su instalación para la eliminación de haloanisoles y halofenoles presente en el corcho por desorción térmica en estado gaseoso mediante la aplicación de una presión de vacío (reivindicación 1 y 15), para una presión entre 1000mbar y 0,01 mbar y temperatura entre 310°C y 0°C, indicando preferencias de condiciones de operación en estos rangos (reivindicaciones 2-7), así como tiempos de operación para disminuir las concentraciones de 2, 4, 6,-tricloroanisol (reivindicaciones 8-10). Además se describe una etapa adicional de recristalización de haloanisoles y halofenoles previa a la desorción térmica para una materia prima concreta (reivindicaciones 11-14). Así mismo se describe la instalación para llevar a cabo dicho procedimiento (reivindicación 15-20)

El D01 se refiere a la purificación de material de corcho para eliminar compuestos orgánicos, ceras y grasas, por extracción isobárica con gas comprimido con carga combinada con adsorbente, a 10-120°C y entre 10 y 600 bares. (Ver reivindicaciones)

El D02 se refiere a la extracción de moléculas aromáticas del corcho para obtener sabor a corcho, mediante un tratamiento termo-hidro-mecánico, que comprende someter al corcho al menos a un calentamiento y presurización de fluido durante un tiempo reducido y después someterlo a una caída de presión reducida. (Ver reivindicaciones)

El D03 se refiere a un procedimiento de descontaminación y flexibilización de corcho para la eliminación de microorganismos, esporas, partes enmohecidas y compuestos de la familia de los organoclorados, en particular 2,4,6-tricloroanisol (TCA), TCP, PCP y otros derivados clorados incluyendo uno o más ciclos cada uno de los cuales comprende: a) poner en contacto corcho a descontaminar durante un tiempo predeterminado con un fluido con o sin aditivos; y b) secado de dicho corcho, realizándose dicha etapa a) en el interior de un deposito estanco, en donde el corcho queda inmerso en dicho fluido y bajo unas condiciones de presión superior a la atmosférica y aportándose preferentemente energía calorífica al citado deposito estanco. (Ver reivindicaciones)

El D04 se refiere a un 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. (Ver reivindicaciones)

El D05 se refiere a un procedimiento de descontaminación de corcho, para la eliminación de componentes (halofenoles y haloanisoles) que afectan al sabor, como en los de tapones de botellas de vino, poniéndose en contacto con un fluido denso a presión, como el dióxido de carbono, operando a 10-120°C y 10-600 bares. (Ver reivindicaciones)

El D06 se refiere a un proceso de tratamiento de productos de corcho mediante extracción de compuestos arrastrados en vapor de agua, para desodorización y eliminación de haloanisoles. (Ver reivindicaciones)

El D07 se refiere a un proceso de eliminación de sustancias no deseadas del corcho por extracción con fluido denso. (Ver reivindicaciones)

1. NOVEDAD (ART. 6.1 Ley 11/1986) Y ACTIVIDAD INVENTIVA (ART. 8.1 Ley 11/1986)

Los documentos D01-D07 reflejan el estado de la técnica más cercano. Todos estos documentos, aunque muestran procedimientos de eliminación de compuestos no deseados en el corcho, en ninguno de ellos se refiere a un proceso de eliminación de halofenoles y haloanisoles del corcho por desorción térmica en estado gaseoso mediante la aplicación de vacío que se reivindican en la invención.

Por lo tanto, el objeto de las reivindicaciones 1-20 cumplen los requisitos de novedad y actividad inventiva de acuerdo con el Artículo 6.1 y 8.1 de la Ley 11/1986.