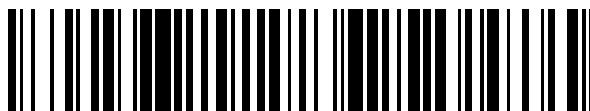


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 421 614**

51 Int. Cl.:

**B27K 7/00** (2006.01)

**B67B 1/03** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.02.2011 E 11708530 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2013 EP 2533957**

54 Título: **Tratamiento de tapones de corcho natural y tapones obtenidos por dicho tratamiento**

30 Prioridad:

**08.02.2010 FR 1000497**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**04.09.2013**

73 Titular/es:

**GRANGER, JACQUES (100.0%)  
20 rue Constantine  
33350 Sainte Terre, FR**

72 Inventor/es:

**GRANGER, JACQUES**

74 Agente/Representante:

**ESPIELL VOLART, Eduardo María**

**ES 2 421 614 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**

Tratamiento de tapones de corcho natural y tapones obtenidos por dicho tratamiento.

Campo de la invención

5 La invención se refiere al campo del encorchado de botellas de vinos alcohólicos y espirituosos con ayuda de tapones de corcho natural o técnico, más específicamente un tratamiento de tapones de corcho natural con el fin de eliminar sus inconvenientes.

Estado de la técnica

10 La propia naturaleza del corcho, producto natural perfectamente adaptado al campo del encorchado, puede engendrar inconvenientes, en particular por el hecho de su heterogeneidad y de la presencia de moléculas perjudiciales –normalmente haloanisoles y halofenoles– que pueden alterar el gusto de los productos embotellados. Por este motivo, no hay dos tapones estrictamente idénticos.

15 Se conoce el corcho natural y los diferentes tratamientos para obtener tapones. En primer lugar, con el fin de obtener tapones denominados naturales, los tapones son sometidos a lavados en agua muy caliente para eliminar los pequeños residuos y partículas de corchos o polvos, insectos, etc. Para obtener los tapones denominados tratados, generalmente se aplica a los tapones naturales un segundo tratamiento al vapor recalentado para disminuir el contenido en moléculas perjudiciales y reducir el riesgo de obtener botellas inadecuadas para el consumo porque presentan un “gusto a tapón”, expresión empleada generalmente para designar una alteración organoléptica inaceptable del líquido embotellado debida a una contaminación por el tapón. Un gusto a tapón de este tipo puede detectarse a partir de un umbral de concentración de moléculas perjudiciales muy bajo de 2 ng/l (nanogramos por litro).

20 Para limitar las contaminaciones del corcho, algunos fabricantes de tapones utilizan peróxido de oxígeno H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ácido sulfámico o ácido metabisulfito, lo cual presenta asimismo un efecto de blanquear el corcho en la superficie. Generalmente, el tratamiento de los tapones se termina con la aplicación en los tapones de agentes de deslizamiento necesarios para la automatización de las operaciones de encorchado y para facilitar la extracción del tapón durante la primera apertura de una botella.

25 Se conoce también el tratamiento denominado de colmatación en el cual se aplica en el tapón una mezcla de ceras y de polvo de corcho de manera que se obtiene de los tapones denominados “colmatados” con el fin de poder utilizar un corcho rico en fisuras. Se han desarrollado otros tratamientos pesados para intentar eliminar las moléculas perjudiciales, de manera que la presencia de moléculas perjudiciales se mantiene como una de las preocupaciones principales de los profesionales del encorchado y el embotellado y los consumidores.

30 Se conoce el procedimiento denominado de CO<sub>2</sub> crítico, el cual permite obtener tapones de corcho de bajo contenido en moléculas perjudiciales. Pero este procedimiento denominado de CO<sub>2</sub> crítico sólo permite tratar harinas de corcho, y no los tapones completos. Esto obliga así a actuar sobre reconstituciones de tapones con ayuda de pegamentos o de aglutinantes. En este caso no puede hablarse ya de tapones de corcho natural, sino de tapones técnicos o sintéticos, dado que contienen al menos tanto materiales de pegamento como corcho. Sin embargo, incluso en el caso de un tratamiento con CO<sub>2</sub> crítico, se observa aún una tasa residual de defectos no despreciable, de aproximadamente el 1% de las botellas que presentan un gusto a tapón.

35 Se conocen también tratamientos por vapor recalentado o incluso por microondas para reducir el contenido de los tapones en moléculas perjudiciales. En este caso, la tasa de defectos relacionados con el gusto a tapón es del orden del 3%.

40 Todos estos tratamientos, los cuales llevan a rebajar la tasa de defectos por debajo del 5%, exigen sin embargo equipos específicos muy pesados y costosos.

45 A escala mundial, en aproximadamente 18 miles de millones de botellas de vino o de todo tipo de bebidas alcohólicas producidas en 2008, aproximadamente 10 miles de millones están obturadas por un tapón de corcho natural, y se ha establecido que aproximadamente el 5% de estas botellas presentan un defecto de gusto a tapón, lo cual representa aproximadamente 500 millones de botellas no aptas para el consumo, es decir, aproximadamente 375 millones de litros.

Se han descrito otros tratamientos numerosos para reducir los defectos de gusto a tapón recubriendo los tapones de corcho con el fin de evitar un contacto directo del corcho con el líquido embotellado.

50 Así, la solicitud internacional WO-2007/115.612 describe un tapón constituido a partir de gránulos de corcho recubierto con una resina de poliuretano.

De igual modo, la solicitud internacional WO97/30.098 describe un tratamiento del corcho con una

composición que comprende un diisocianato y un diol.

De igual modo, la solicitud internacional WO97/11.894 describe un procedimiento en el cual los tapones de corcho son sumergidos en un baño de xileno y revestidos con una dispersión de caucho de silicona para crear una deposición que a continuación se somete a cocción.

5 De igual modo, la solicitud internacional WO2007/107.209 describe un tratamiento de tapones de corcho en el cual los tapones se revisten con una capa polimérica hidrófila, tal como una capa celulósica, a base de almidón o de alcohol polivinílico, y de una capa hidrófoba, tal como una capa a base de un derivado de silicona.

De igual modo, la solicitud internacional WO96/28.378 describe un tapón de corcho encapsulado en una capa, preferentemente de PVC o de poliuretano, creada por ejemplo por moldeo y tratamiento térmico.

10 De igual modo, la solicitud internacional WO91/04.836 describe un tratamiento de tapones de corcho que comprende una etapa de lavado con ayuda de una solución que contiene hidróxido de sodio, silicato de sodio y agua oxigenada, seguida por una etapa de secado, y por una tercera etapa de tratamiento por una solución que contiene ácido acético, ácido peracético y agua oxigenada.

15 De igual modo, la solicitud internacional WO2004/076.607 describe un tratamiento de tapón de corcho que comprende la formación de una capa de poliolefina en el tapón.

De igual modo, la solicitud internacional WO03/031.276 describe un tratamiento de tapones de corcho que comprende la deposición de una resina sintética en polvo en el tapón, y a continuación la fusión de esta resina por calentamiento infrarrojo.

#### Problemas planteados

20 Estos problemas planteados por los tapones de corcho natural, ya sean tratados de manera conocida o no tratados, son numerosos:

a) En la actualidad, en lo que se refiere al problema del gusto a tapón, los sistemas conocidos de protección o de tratamiento de tapones de corcho, han revelado ser poco eficaces para alcanzar su objetivo, por ser difíciles o caros de implementar en las fabricaciones de tapones.

25 En cuanto a los sistemas conocidos de protección de la superficie del tapón en contacto con el líquido, conducen a un resultado aleatorio en lo que se refiere a la migración de moléculas perjudiciales del tapón hacia el líquido acondicionado, ya que depende del apriete del tapón en el cuello de la botella y de los caminos posibles de líquido entre el tapón y el vidrio en las superficies no tratadas.

30 La invención pretende obtener tapones que comprendan una barrera eficaz a la migración de dichas moléculas perjudiciales.

35 El solicitante ha observado igualmente, en una prueba efectuada a partir de numerosos tipos de tapones de corcho del comercio, que estos tapones, sumergidos cada uno en un vaso de agua organolépticamente neutro, eran proclives a transmitir a esta agua los olores y/o sabores de los tapones, después de más de 24 horas de inmersión total. Esta prueba de inmersión en agua permite revelar, más rápidamente que en vino o alcohol etílico, una migración de moléculas perjudiciales o una alteración del gusto debido a los tapones.

40 b) Se sabe que los tapones de corcho natural presentan una permeabilidad al oxígeno y al vapor de agua variable de un tapón a otro. Esta gran variabilidad de la permeabilidad, esta imposibilidad de conocer con antelación las características físico-químicas de cada tapón, es así un obstáculo de primer orden para obtener una calidad constante. La invención pretende producir tapones de corcho natural que presentan una permeabilidad al oxígeno y al vapor de agua situada en un intervalo restringido y de valor predeterminado.

45 c) Se sabe que los tapones presentan contenidos en humedad que varían de un tapón a otro así como en el curso del tiempo, y así, en función de numerosos parámetros, en particular con la humedad relativa ambiente o según el tapón esté o no en contacto permanente con el líquido embotellado. El contenido en humedad en el interior del tapón de corcho es fundamental para el mantenimiento de sus características físicas durante toda su vida, hasta la primera apertura de la botella. Se han medido variaciones del 3 al > 10% de humedad en diferentes lotes de tapones del comercio, antes de la introducción en el cuello de las botellas, mientras que la norma prevé del 4 al 8% de humedad del corcho. Así, las características mecánicas de compresión y de recuperación elástica de los tapones dependen en gran parte de la humedad contenida en el tapón. Cuanto más cargado de humedad está un tapón, más flexible se vuelve y más disminuyen sus características mecánicas, lo cual conlleva también una pérdida de estanqueidad, por encima de un cierto umbral de humedad del orden del 10%.

La invención pretende así producir tapones de corcho natural que presentan una humedad interior situada en un intervalo restringido y de valor predeterminado.

- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- d) En un porcentaje no insignificante de casos, se observan, con tapones de corcho del comercio, problemas relacionados con la apertura de la botella y con la extracción del tapón, en particular, durante el desencorchado de la botella, una pérdida de integridad física o de valor mecánico del tapón, lo cual conduce a la vez a una extracción difícil del tapón –son precisas varias recuperaciones para extraer la totalidad del tapón del gollete– y a menudo a una contaminación del líquido condicionada por los fragmentos de este tapón, con lo cual se produce una degradación de la calidad y de la cantidad bebible, del líquido embotellado. La invención pretende obtener tapones de corcho natural que conserven su integridad física en particular durante su extracción del gollete, a menudo numerosos años después del acondicionamiento del líquido.
  - e) El solicitante ha observado igualmente que los valores de las fuerzas de hundimiento y de extracción de los tapones de corcho natural podían variar, para un mismo lote homogéneo, en una relación de 1 a 3, sobrepasando ciertos valores ampliamente los límites superiores de la norma. Se trata en este caso de una heterogeneidad que constituye un grave defecto. Durante la extracción de tapones conocidos, se observan así a menudo grandes variaciones del esfuerzo de apertura: si un esfuerzo demasiado bajo puede considerarse un indicio de mala conservación, un esfuerzo demasiado importante no es ya aceptable en un plano práctico. Conviene pensar que los consumidores están dotados únicamente de una fuerza física “media”. La invención pretende así obtener tapones de corcho natural que presentan un esfuerzo de apertura situado en un intervalo restringido y de valor predeterminado.
  - f) Otro inconveniente importante, en particular para las embotelladoras, es el de los polvos de corcho, liberados en el curso de la manipulación de los tapones, en las diferentes etapas de los procedimientos de fabricación, hasta el momento de la colocación del tapón en la botella. En efecto, el solicitante ha observado que los tapones estándar del comercio generaban polvos de corcho en los circuitos de recogida, distribución y colocación de los tapones en las botellas. Sucedió también que estos polvos se encontraban en el interior de las botellas, flotando en el líquido embotellado, a pesar de la utilización de sistemas de aspiración colocados en las máquinas automáticas de embotellado.
  - g) El solicitante ha observado igualmente que una gran mayoría de los tapones estándar no estaban adaptados necesariamente, en términos de nivel de barrera al oxígeno o al vapor de agua, para la conservación de vinos, necesitando cada vino un cierto nivel de barrera, o una barrera situada en un intervalo de valores dado. En efecto, el envejecimiento de algunos vinos implica un intercambio controlado de oxígeno, y así un nivel de barrera predeterminado. La permeabilidad al oxígeno de los tapones de corcho natural es muy aleatoria y muy variable de un tapón a otro. Por ejemplo, en un muestreo representativo estadísticamente de un lote homogéneo de botellas cerradas por tapones de corcho natural, ha aparecido en varias recuperaciones que los valores de permeabilidad de los tapones de corcho natural o tratados por colmatación podían variar de 0,0001 a 0,1227 cm<sup>3</sup>/O<sub>2</sub>/24 horas por botella (AWRI - *P.Godden & Al Enoforum 2005, 21-23 de marzo, Piacenza (Italia)*), ya sea por una relación de 1 a 1.000, entre los valores extremos. No puede disponerse de un dominio de la calidad del vino en estas condiciones. La invención pretende obtener tapones que presentan una permeabilidad al oxígeno situada en un intervalo a la vez relativamente estrecho, tal como se ha mencionado ya, y predeterminado con el fin de adaptarse al tipo de líquido o de vino acondicionado.
  - h) Aunque el encorchado de botellas de vino es un campo en evolución permanente, dado que la mayoría de las botellas de vino producidas en el mundo están cerradas por un tapón de corcho natural, el tapón de corcho natural conserva, a pesar de sus inconvenientes, una excelente imagen de marca ligada a una idea de tradición. La invención pretende obtener tapones que conservan el aspecto exterior de los tapones tradicionales de corcho natural.
  - i) Además, tras haber procedido a ensayos de encorchado de botellas que contienen líquidos sensibles a la oxidación, que contienen bebidas efervescentes y de botellas de bebidas acondicionadas a presión, el solicitante ha constatado que los tapones de la técnica anterior no permitían obtener una estanqueidad líquida y gaseosa en particular con presiones en el interior del recipiente comprendidas entre 10 bar y 15 bar, por ejemplo de 1 MPa a 1,5 MPa, para un intervalo de temperaturas comprendido normalmente entre 0°C y 50°C, y esto durante un tiempo que puede alcanzar varios años, en concreto, varias decenas de años. Los tapones y tratamientos según la invención pretenden resolver estos problemas.
  - k) Finalmente, al tratarse de productos de gran consumo tales como los tapones de corcho, la noción de coste de producción –coste del tratamiento– es esencial, en lo que se refiere a los costes de inversión a la productividad y los costes de producción. Pero es preciso también considerar el impacto del procedimiento en el ambiente, de igual modo que la peligrosidad del procedimiento, el cual puede necesitar autorizaciones administrativas, o incluso inversiones específicas relacionadas con la

seguridad y la protección del ambiente. La invención pretende un tratamiento sencillo, económico y de productividad elevada, y que no necesite medios o medidas particulares.

5 De una manera general, a partir de lotes de tapones denominados naturales o denominados colmatados, la invención pretende transformar cualquier lote de tapones de corcho natural, con su heterogeneidad y su variabilidad de propiedades intrínsecas, variabilidad entre lotes, y dentro de un mismo lote, en un lote de tapones que presentan características homogéneas, y de baja variabilidad a la vez de un lote a otro y dentro de un mismo lote.

Más particularmente, la invención pretende obtener tapones que presentan propiedades –en particular la permeabilidad al oxígeno– adaptadas a líquidos que se van a acondicionar.

Descripción de la invención

10 Según la invención, el tratamiento de tapones de corcho natural comprende sucesivamente las etapas a, c y d siguientes:

- 15 a) se proporciona un lote de una pluralidad de tapones denominados naturales (900a) y se impregna dicho lote en una composición líquida CP (903) que comprende al menos un material polimérico P, a una presión  $P_1$  superior a la presión atmosférica  $P_A$ , de manera que se obtiene un lote denominado impregnado,
- c) a continuación, dicho lote impregnado se somete a centrifugado, de manera que se obtiene un lote denominado centrifugado,
- d) finalmente, dicho lote centrifugado se somete a un tratamiento térmico,

20 de manera que se obtiene un lote de tapones denominados tratados (928), presentando cada tapón (928) una “piel compuesta” (204, 301, 304) de corcho L impregnado de material polimérico P, representada simbólicamente por “L+P”.

Según la invención, puede incorporarse una etapa complementaria b) de tratamiento al vacío, comprendiendo entonces el tratamiento de tapones de corcho natural sucesivamente las etapas a) a d) siguientes:

- 25 a) se proporciona un lote de una pluralidad de tapones denominados naturales y se impregna dicho lote en una composición líquida CP que comprende al menos un material polimérico P, a una presión  $P_1$  superior a la presión atmosférica  $P_A$ , de manera que se obtiene un lote denominado impregnado,
- b) a continuación, dicho lote impregnado es tratado al vacío a una presión  $P_2 < P_A$ , de manera que se obtiene un lote tratado al vacío,
- 30 c) a continuación, dicho lote tratado al vacío se somete a centrifugado, de manera que se obtiene un lote denominado centrifugado,
- d) finalmente, dicho lote centrifugado se somete a un tratamiento térmico,

de manera que se obtiene un lote de tapones denominados tratados, presentando cada tapón una “piel compuesta” de corcho L impregnado de material polimérico P, representada simbólicamente por “L+P”.

35 Los tapones de este lote presentan en la totalidad de su superficie accesible, superficie externa y superficie interna unas cavidades o anfractuosidades de dichos tapones, una zona superficial de corcho L, que comprende una penetración de dicho material polimérico P en su masa con una incorporación de dicho material polimérico P al corcho, de manera que dicho tapón tratado presenta la piel compuesta “L+P”.

Gracias a este tratamiento según la invención, el solicitante ha conseguido impregnar una capa de corcho de superficie o piel mediante dicha composición líquida CP.

40 Esta piel corresponde a todas las superficies accesibles del tapón y las cuales comprenden tejido suberoso, siendo estas superficies accesibles:

- la superficie denominada externa del tapón que comprende la superficie cilíndrica del tapón así como las dos caras circulares en los extremos del tapón,
- 45 - la superficie denominada interna que comprende todas las superficies de las cavidades, fisuras y todo tipo de anfractuosidades abiertas, es decir, que se abren en dicha superficie externa.

Así, el solicitante ha encontrado que el corcho, o al menos su constituyente principal, el tejido suberoso alveolar, era adecuado para absorber dicha composición líquida CP, tal como se ha demostrado en particular con ayuda de micrografías con agentes de contraste.

Sin embargo, dado que un tapón de corcho natural es un material heterogéneo que comprende, además de tejido suberoso de células alveolares las cuales confieren la elasticidad al tapón, partes, normalmente integradas por otros constituyentes ricos en lignina y en taninos, que pueden ser más duras y más impermeables, lo que comprende dicha composición líquida a presión, un tapón podría presentar así localmente, en particular en las heterogeneidades del corcho o en las anfractuosidades del tapón, partes de superficie que presentan una piel "L+P" de bajo grosor, o pueden estar recubiertas en su caso por una capa de material polimérico "P".

Tal como aparecerá seguidamente en la descripción y en los ejemplos, la sucesión de al menos las etapas a), c) y d) del tratamiento es necesaria para obtener tapones que resuelvan el conjunto de problemas planteados, al menos cuando el lote de tapones proporcionado es un lote de tapones denominados naturales. En particular, debe observarse que, a primera vista, los tapones obtenidos por el tratamiento según la invención conservan el aspecto general de los tapones de corcho natural, lo cual no sucedería si el tapón estuviera recubierto por una composición polimérica o filmógena. El tratamiento según la invención confiere así al tapón una piel compuesta "L+P" a base de corcho L y de material polimérico P, en gran parte destinada a ser puesta en contacto con el gollete del recipiente y en parte en contacto con el líquido acondicionado, creando esta piel un material plástico deformable que, después del encochado, sigue adaptándose, bajo el efecto de la compresión radial, y después de la recuperación elástica del corcho, al relieve de la superficie interna de dicho gollete.

Tal como se verá más en detalle a continuación, la invención, gracias a esta sucesión de al menos las etapas a), c) y d), permite resolver los problemas planteados. En efecto, un tratamiento semejante de los tapones de corcho natural permite:

- reducir considerablemente la migración de moléculas perjudiciales del tapón hacia el líquido acondicionado, de manera que se elimina el "gusto a tapón", los tapones según la invención puestos en contacto con un medio hidroalcohólico, no alteran el gusto o el olor.
- obtener tapones que presentan una permeabilidad al oxígeno y al vapor de agua situada en un intervalo restringido y de valor predeterminado.
- obtener tapones que presentan un contenido en humedad en el interior de los tapones sustancialmente constante de un tapón a otro y mantenido en el interior del intervalo del 4 al 8% de humedad del corcho prevista por la norma, de manera que todos los tapones presentan las mismas características mecánicas de compresión y de recuperación elástica, y una pérdida baja de estas características mecánicas en el curso del tiempo.
- obtener tapones que conservan su integridad física en particular durante su extracción del gollete, a menudo numerosos años después del acondicionamiento del líquido.
- obtener tapones que presentan un esfuerzo de apertura situado en un intervalo restringido y de valor predeterminado.
- obtener tapones de corcho natural desprovistos de polvos de corcho.
- obtener tapones de permeabilidad apta para su utilización en particular adaptados al tipo de líquido o de vino acondicionado.
- obtener tapones que conservan visualmente el aspecto de los tapones de corcho natural, tanto durante el encochado como durante la retirada del tapón de las botellas, de manera que se transmita una imagen de "tradición".
- obtener tapones que presentan una estanqueidad líquida y gaseosa, y asimismo en el caso de contenidos líquidos a presión.
- obtener estos tapones con un procedimiento en particular económico en costes de inversión, recurriendo a equipos corrientes, y en costes de funcionamiento, procedimiento de alta productividad y que, además, no presenta riesgos para el ambiente, ni riesgos sanitarios ni ninguna peligrosidad en su implementación.

#### Descripción de las figuras

La fig. 1a es una vista de un gollete de botella (101) obturado por un tapón (100) y recubierto por una cápsula de precinto (102), constituyendo esta vista, en la media parte derecha de la figura, una semivista lateral, y en la media parte izquierda de la figura, una semisección axial según la dirección axial (104) del tapón y del gollete.

Las fig. 1b y 1c son partes de sección transversales del tapón, perpendicularmente a su

dirección axial, que ilustran dicha piel compuesta (204) creando una piel compuesta exterior (301). La fig. 1b es una fotografía –macrografía– de esta parte de sección, habiendo incorporado un trazador de colorante negro a la composición líquida. La fig. 1c es la representación esquematizada de la fig. 1b.

- 5 Las fig. 2a a 2d son secciones de tapones (100) obtenidos según la invención. De manera que pueda observarse la impregnación del tapón en sus anfractuosidades o fisuras, por observación visual o microscópica, se ha añadido un colorante trazador negro a la composición líquida CP. Se percibe así muy
- 10 claramente que las anfractuosidades del tipo de, por ejemplo, lenticelas, orificios, ranuras, grietas, están impregnadas de la composición líquida coloreada en negro de manera que se obtiene un contraste visual.
- La fig. 2a es una fotografía que representa una semisección izquierda (300b) de un tapón.
- La fig. 2b es una representación esquemática de una semisección derecha (300a) del tapón de la fig. 2a.
- 15 La fig. 2c es una fotografía aumentada de la parte A enmarcada de la fig. 2a.
- La fig. 2d es una representación esquemática de la fig. 2c.
- La fig. 3 es un diagrama relativo a las fuerzas de encorchado y de extracción de tapones, habiéndose efectuado la extracción 26 días después del encorchado y de un almacenamiento a una temperatura ambiente de 15°C.
- 20 En abscisas, figuran los ensayos E0 a E7 y en ordenadas las fuerzas en daN, habiéndose efectuado las mediciones en un muestreo de 10 tapones.
- El ensayo E0 corresponde a tapones estándar del comercio de corcho natural no colmatados y tratados con siliconas. Los ensayos E1 a E7 corresponden a tapones obtenidos con el tratamiento según la invención.
- 25 Curva A: valor máximo en extracción
- Curva B: valor medio en extracción
- Curva C: valor mínimo en extracción
- Curva D: valor máximo en encorchado
- Curva E: valor medio en encorchado
- 30 Curva F: valor mínimo en encorchado.
- La fig. 4 es un diagrama del contenido en humedad de los tapones después de 9 meses de permanencia en el cuello de una botella vacía y almacenada a 15°C.
- En abscisas, figuran los ensayos E0 a E7 y en ordenadas la humedad en %, habiéndose efectuado las medidas en un muestreo de 10 tapones.
- 35 Curva A: valor máximo
- Curva B: valor medio
- Curva C: valor mínimo
- La fig. 5 representa esquemáticamente, en sección axial, el dispositivo utilizado para medir la permeabilidad al oxígeno de una parte de botella (600) dotada del tapón (100) que se someterá a ensayo. Esta parte de botella (600) está asegurada a una platina metálica (611) de manera estanca gracias a un cordón (612), estando dotada la platina de tubos de entrada de gas (613) y de salida de gas (614), con una envoltura estanca (610) recubriendo dicha parte de botella (600).
- 40 La fig. 6 representa esquemáticamente una primera modalidad de dispositivo para la implementación de las etapas a) a d) del tratamiento objeto de la invención.
- 45 Las fig. 7a a 9c ilustran otra modalidad de dispositivo para la implementación de las etapas a) a d) del tratamiento objeto de la invención. En esta modalidad, todas

las etapas del tratamiento se realizan, sin transferencia de los tapones, en un reactor de centrifugado (800).

Las fig. 7a a 8b son secciones transversales según el plano C-C de la fig. 9c.

La fig. 7a ilustra la etapa a) de impregnación a presión.

5

La fig. 7b ilustra la etapa b) de tratamiento de desorción al vacío.

La fig. 8a ilustra la etapa c) de centrifugado.

La fig. 8b ilustra la etapa d) de secado.

10

Las fig. 9a a 9c son secciones longitudinales según el eje o árbol central (803, 803') y según el plano A-A de la fig. 7a, las cuales ilustran diferentes variantes de reactores de centrifugado (800).

La fig. 9a representa un reactor de centrifugado (800, 800a) de forma esférica.

La fig. 9b representa un reactor de centrifugado (800, 800b) de forma cilíndrica.

La fig. 9c representa un reactor de centrifugado (800, 800c) de forma bitroncocónica.

#### Descripción detallada de la invención

15

En el tratamiento según la invención, en la etapa a) de dicho tratamiento, se puede sumergir dicho lote de tapones (900a) en un primer recipiente (902) resistente a la presión que contiene dicha composición líquida (903), y se coloca dicho recipiente (902) a presión con una presión de aire  $P_1$  comprendida entre 2 y 6 bares y preferentemente de 3 a 5 bares, aplicándose dicha presión de aire  $P_1$  en el interior de dicho primer recipiente (902) en una duración comprendida entre 1 y 15 minutos y preferentemente de 3 a 10 minutos.

20

En lo que se refiere a la etapa a) de impregnación, y después de haber probado varios procedimientos de aplicación del revestimiento, tales como depósito con pincel, pulverización mediante pistola, el remojo, el remojo bajo ultrasonidos, para el solicitante parece que estos procedimientos no permitirían resolver los problemas planteados. Estos problemas sólo se han resuelto cuando el tratamiento comprendía una impregnación a presión de dicha composición líquida CP polimérica que permite que esta composición líquida CP penetre de manera homogénea en el interior de la estructura del corcho, en las fisuras, los cráteres, las ranuras y las galerías creadas por insectos, u otras anfractuosidades abiertas que se preparan en la superficie del tapón. Pero, tal como puede observarse en las fig. 2a y 2b, parece que, durante la etapa a) de impregnación a presión, casi la totalidad de las anfractuosidades queda impregnada de dicha composición líquida CP, incluso en el caso de anfractuosidades o fisuras no directamente con salida. Parece ser, por tanto, que la presión utilizada en la etapa a) del tratamiento permite introducir dicha composición líquida CP en toda la red de anfractuosidades o de fisuras del tapón.

25

30

El solicitante ha observado así que a temperatura ambiente, con ayuda del revestimiento filmógeno o polimérico añadido con un trazador coloreado, y aplicando por ejemplo una presión de 5 bares durante 3 minutos o de 3 bares durante 5 minutos, alcanzándose totalmente el objetivo de penetración.

35

Se han realizado los mismos ensayos a diferentes presiones a temperaturas escalonadas entre 20°C y 38°C, sin observar variaciones notables de los resultados. Sin embargo, la viscosidad del revestimiento polimérica que disminuye en función de la elevación de la temperatura, ha permitido constatar que la duración de la impregnación a presión podía reducirse en la relación de reducción de la tasa de viscosidad. Así, preferentemente, y también para liberarse de las variaciones de temperaturas externas, será preferible operar para efectuar la impregnación a presión a una temperatura relativamente constante de 38°C  $\pm$  2°C.

40

Además, el solicitante ha observado también en el curso de sus experiencias, que una desactivación enorme de la presión, favorecía la desorción de los excedentes de composición líquida CP.

45

Así, y tal como puede verse en la fig. 6, un lote de tapones de corcho en bruto de lavado (900) anteriormente acondicionados en una red adaptada (901), cuyo enmallado no supera la dimensión más pequeña de los tapones que se tratarán se introduce en un reactor o depósito (902) resistente a la presión, en el interior del cual anteriormente se habrá introducido la composición líquida CP (903) que comprende normalmente una emulsión de polímeros acrílicos en fase acuosa o una composición acuosa a base de EVOH, copolímero de etileno y alcohol vinílico.

50

El lote de tapones debe sumergirse completamente en la composición líquida (903), y después se cerrará herméticamente la tapa (904) de dicho depósito. A continuación se aplica una sobrepresión de aire filtrado y controlado (905) en el interior del depósito (902). Se regula la temperatura del depósito (902) de manera que se mantiene constante la viscosidad de la composición líquida (903). A continuación se relaja bruscamente la presión



en el interior del depósito (902) y después se levanta la tapa (904). Se levanta la red (901) por encima del nivel de la composición líquida (903) y se deja que se escurra durante unos instantes.

5 Al terminar esta primera etapa de impregnación, y antes de pasar a la etapa siguiente, se ha observado que una etapa de escurrido de los tapones permitía ahorrar una cantidad no despreciable de la composición líquida (903). Así un tiempo de escurrido del orden de uno a dos minutos, acompañado de una sacudida permite ahorrar aproximadamente del 5 al 20% de la cantidad de composición líquida (903). Así, toda pérdida de composición líquida es, si no evitada, al menos muy limitada.

10 El solicitante ha observado que la cantidad de composición líquida CP consumida podía variar en función de diferentes parámetros, tales como la tensión de superficie de los tapones, la viscosidad de la composición líquida CP y por tanto su temperatura, pero también de la calidad de los tapones. Así se ha podido observar que los tapones de calidad "0" (calidad superior denominada "Super") sin ranuras ni cráteres ni galerías, consumían mucha menos cantidad de material polimérico, que los tapones de menor calidad, por ejemplo, de calidad 3 o mayor, estando estos llenos de orificios, cráteres, ranuras y galerías que permiten almacenar una mayor cantidad de composición líquida CP (903) y material polimérico P. Tal como se indicará a continuación, el tratamiento según la invención puede ser utilizado también con tapones denominados colmatados, normalmente constituidos a partir de tapones de calidad 3 o mayor. En este caso, al estar las anfractuosidades y fisuras del tapón ya colmatadas, el consumo de composición líquida será todavía más reducido.

20 En la etapa opcional b) del tratamiento, dicho lote impregnado puede ser tratado al vacío, en el interior de un recipiente adecuado para mantenimiento al vacío (902'), con una presión  $P_2$  comprendida entre 0,1 y 4 mbar, y comprendida preferentemente entre 0,5 y 1,5 milibar.

Dicho vacío puede prepararse en el interior de dicho recipiente durante al menos un minuto, y preferentemente por ciclos, con recuperación de la presión atmosférica entre cada ciclo, con el número de ciclos comprendido entre 1 y 10, y comprendido preferentemente entre 3 y 7, comprendiendo cada ciclo una fase de tratamiento al vacío durante aproximadamente un minuto.

25 En el caso de un lote de tapones de corcho denominados naturales, el solicitante ha encontrado que esta etapa de desorción al vacío era necesaria. En efecto, en ausencia de desorción al vacío, el solicitante ha constatado la formación de burbujas o micro-burbujas en la superficie del tapón en el momento de la etapa d) de secado y de cocción del material polimérico P, lo cual perjudica notablemente al mismo tiempo a la calidad técnica del tapón, y a su apariencia y a su estética. El solicitante ha presupuesto que el tratamiento al vacío permite expulsar de las pequeñas anfractuosidades o fisuras un excedente de composición líquida CP que el centrifugado, en la etapa c) del tratamiento, no permitiría eliminar.

30 La operación de desorción de la etapa b), es producida por la aplicación de una depresión en el depósito que contiene el lote de tapones que se van a someter a desorción. Normalmente, los ensayos han mostrado que se podía utilizar una presión  $P_2$  de 4 mbar por ciclo de un minuto.

35 El solicitante ha podido observar que varios ciclos alternos de tratamiento al vacío y de relajación, aumentaban significativamente el nivel de desorción. Así, series de 3 a 5 ciclos alternas de tratamiento al vacío durante 1 mn y de relajaciones han dado excelentes resultados. Las condiciones de esta desorción son tales que esta desorción sólo afecta a la composición líquida CP "libre" que se encuentra en las anfractuosidades, y no a la composición líquida que ha penetrado en el corcho para crear dicha piel compuesta "L+P".

40 En la etapa c) del tratamiento, después de ventilación al aire libre, el lote de tapones tratados al vacío puede ser, una vez introducido en el interior de una centrifugadora (910), centrifugado por ciclos, comprendiendo cada ciclo una fase de centrifugado durante de 0,5 a 5 minutos preferentemente entre 1 y 3 minutos, con un número de ciclos comprendido entre 1 y 5 y comprendido preferentemente entre 2 y 3, intercalándose una fase de movimiento de los tapones entre cada fase de centrifugado, de una duración comprendida entre 3 segundos y 1 minuto y preferentemente entre 5 segundos y 30 segundos, y en el curso de la cual los tapones cambian de posición y de lugar en el interior del tambor de la centrifugadora (910).

45 Normalmente, el lote de tapones puede someterse a una fuerza centrífuga comprendida entre 20 y 80 Newtons, preferentemente entre 30 y 60 Newtons.

50 El solicitante ha observado que esta etapa de centrifugado c), antes de la cocción del revestimiento, era necesaria para completar o suplir en la etapa b) de desorción, con el fin de evitar los excesos de emulsión polimérica en las anfractuosidades de los tapones, provocando la formación de burbujas permanentes después de la cocción. Además del aspecto poco estético de estas burbujas, éstas son arrancadas durante las manipulaciones, la distribución y la colocación de los tapones liberando así al aire de las partículas de corcho susceptibles de volverse a depositar en los diferentes materiales y en su caso en el líquido embotellado.

55 De igual modo, el centrifugado evita la presencia de aglomerados de composición líquida CP en la

superficie del tapón. Todos los tapones de un lote que han experimentado las etapas de puesta bajo presión y después de tratamiento al vacío, seguidos del centrifugado, respetando los ciclos experimentados por el solicitante, presentan una superficie exterior absolutamente limpia y ejemplo de todo defecto superficial visible a simple vista, de cualquier núcleo de composición líquida CP o de material polimérico P.

5 El centrifugado puede realizarse en una máquina de tambor de eje vertical u horizontal. Se preferirán las máquinas de eje horizontal, debido a las etapas posibles de mezcla, entre dos sesiones de centrifugado. Estas mezclas permiten a los tapones desplazarse para ofrecer ángulos de extracciones de producto de revestimiento diferentes y, por tanto, homogeneizar esta operación.

10 El solicitante ha puesto de relieve que la elección de una máquina de tambor de diámetro 450 a 500 mm para una gama de velocidades de rotación de 1.200 a 1.500 vueltas por minuto, permitía resolver el problema planteado, con la condición de observar ciclos de mezcla de baja velocidad: aproximadamente 60 vueltas/minuto. Preferentemente, se alterna mezcla con inversión del sentido de rotación, y centrifugado.

15 Cuando se utiliza una red para contener un lote de tapones, el solicitante ha puesto de relieve que los tapones podían ser introducidos en el tambor de la centrifugadora, precondicionados en la red ya utilizada durante las operaciones de remojo-impregnación y de desorción, dicha red, normalmente de mallas del orden de 10 x 10 mm que presentan un volumen global ligeramente superior al del tambor de la centrifugadora, con el fin de no ir contra los efectos de la fuerza centrífuga, durante los ciclos de centrifugado.

20 En la etapa d) del tratamiento, después de extraído el lote de tapones (921) de la centrifugadora (910) en la etapa c) del tratamiento, dicho lote de tapones (921) puede tratarse, en una cámara (920), mediante un flujo de aire caliente a una velocidad comprendida entre 3,0 y 20,0 metros por segundo y preferentemente entre 5,0 y 10,0 metros por segundos, de manera que se crea dicho tratamiento térmico, estando destinado dicho tratamiento térmico en particular a eliminar un disolvente de dicha composición líquida CP, cuando dicha composición líquida CP comprende un disolvente.

25 Al terminar la etapa d) del tratamiento, el lote de tapón puede enfriarse mediante un flujo de aire frío, y, en su caso, la velocidad de dicho flujo de aire frío puede aumentarse por encima de 15 m/s, de manera que se expulse dicho lote de tapones fuera de dicha cámara, y así se recoja el lote de tapones directamente en un saco o recipiente adaptado para este fin.

30 Dicho flujo de aire caliente puede aplicarse a una temperatura comprendida entre 80 y 120°C y preferentemente entre 90 y 100°C en una duración comprendida entre 3 y 15 minutos y preferentemente entre 5 y 10 minutos.

Sin embargo, en un primer momento, dicho flujo de aire caliente puede aplicarse a una temperatura comprendida entre 40 y 80°C y preferentemente entre 50 y 70°C en una duración comprendida entre 1 y 10 minutos y preferentemente entre 2 y 5 minutos.

35 Preferentemente, después de aplicado dicho flujo de aire caliente, el calentamiento de dicho flujo de aire caliente puede detenerse, pasando entonces dicho flujo de aire a la temperatura ambiente, de manera que se enfríe a temperatura ambiente dicho lote de tapón, durante un tiempo sustancialmente equivalente al de dicho tratamiento térmico.

40 Después de probar diferentes procedimientos, tales como el horno tradicional ventilado, las microondas, el solicitante descubre que durante la operación de evaporación de la fase disolvente y la polimerización del revestimiento, los tapones no debían, preferentemente, permanecer en contacto estático con una pared, de manera que se obtienen tapones que presentan un excelente aspecto de tapón tradicional y evitar la presencia de marcas visibles en los tapones.

45 El solicitante ha desarrollado un sistema de secado-cocción tal como se ilustra en la fig. 6. Después de diferentes ensayos y una fase de puesta a punto, la solución de la puesta en levitación de los tapones bajo flujo de aire caliente pulsado se ha encontrado excelente para obtener tapones sin defectos de superficie.

La emulsión polimérica en fase acuosa que crea dicha composición líquida necesita una fase de evaporación del disolvente. Cuando el disolvente en cuestión es agua, lo cual es el caso preferido, el agua debe evaporarse, antes de la coagulación y la polimerización del revestimiento, pues en caso contrario se observaría una formación de burbujas. Se preferirá el siguiente ciclo de Tiempo/Temperatura:

- 50
- 1 40 a 60°C durante 2 a 3 minutos
  - 2 70 a 120°C durante 3 a 15 minutos, y preferentemente de 80 a 90°C durante 5 minutos, y después enfriamiento a temperatura ambiente en una duración equivalente.

Al terminar la etapa d) del tratamiento, el lote de tapón puede ser enfriado por un flujo de aire frío, y, en su caso, la velocidad de dicho flujo de aire frío puede aumentarse a continuación por encima de 15 m/s, de manera que se expulse dicho lote de tapones fuera de dicha cámara, y así se recoja el lote de tapones directamente en un saco o recipiente adaptado para este fin.

5 Según otra modalidad del tratamiento según la invención, en la etapa a) del tratamiento, se puede proporcionar un lote de tapones denominados colmatados, y se puede suprimir la etapa b) de tratamiento al vacío. En efecto, la invención se aplica a todo tipo de tapones. Por motivos económicos evidentes, será preferible utilizarla con tipos de tapones de coste relativamente económico, lo cual sucede con los tapones denominados naturales. Pero los tapones denominados colmatados son también de un coste sustancialmente próximo en la medida en que el sobrecoste debido al tratamiento de colmatación esté sustancialmente equilibrado por el menor coste del corcho de partida, este último, de calidad inferior, que incluye además anfractuosidades o fisuras, ya sea en número o en profundidad.

10 Dado que las fisuras han sido colmatadas previamente, la etapa de desorción b) de los tapones puede ser así suprimida, al carecer ya de razón de ser.

15 Ventajosamente, los fluidos utilizados en las diferentes etapas de dicho tratamiento, ya se trate en particular de aire comprimido de la etapa a) del tratamiento, o de aire caliente de la etapa d) del tratamiento, deben ser neutros y estar desprovistos de gérmenes, bacterias, levaduras y de todo contaminante que sea fuente de polución para los líquidos obturados por los tapones así tratados.

20 En el tratamiento según la invención, dicha composición líquida CP (903) puede comprender, además de dicho material polimérico P, al menos un aditivo A destinado a favorecer el deslizamiento del tapón en contacto con el vidrio, de manera que dicho tapón tratado presenta una "piel" de composición representada simbólicamente por "L+P+A".

En el tratamiento según la invención, dicha composición líquida CP (903) puede crear una emulsión o una dispersión en fase acuosa de al menos un material polimérico P elegido entre los materiales poliméricos:

- 25
- a) acordados para el contacto alimentario,
  - b) aptos para constituir una barrera a dichas moléculas perjudiciales,

siendo dicho material polimérico P preferentemente una emulsión de polímeros acrílicos en medio acuoso o una composición acuosa a base de EVOH, un copolímero de etileno y alcohol vinílico.

Según otra modalidad de la invención, dicho tratamiento puede comprender:

- 30
- a) una denominada primera sucesión de al menos las etapas a), c) y d), a partir de una denominada primera composición líquida polimérica CP<sub>1</sub>, constituida normalmente por dicha composición líquida CP que comprende dicho material polimérico P, de manera que se crea una denominada primera impregnación,
- 35
- b) y un tratamiento complementario que comprende, por ejemplo, una denominada segunda sucesión de al menos las etapas a), c) y d), a partir de una denominada segunda composición líquida polimérica CP<sub>2</sub>, al menos dicha segunda composición líquida polimérica CP<sub>2</sub> que comprende dicho aditivo A destinado a favorecer el deslizamiento de dichos tapones, de manera que se crea una denominada segunda impregnación, de manera que dicho tapón tratado presenta una "piel" compuesta de composición representada simbólicamente por "L+P/A".

40 Dichas composiciones poliméricas primera y segunda pueden ser diferentes, y por ejemplo, sólo la segunda impregnación puede incluir dicho aditivo A.

Todavía no ha sido posible establecer con precisión si la segunda impregnación se superpone y/o si se mezcla con la primera impregnación.

45 Dicha composición líquida CP (903), CP<sub>1</sub> o CP<sub>2</sub> puede comprender un material elastomérico E elegido entre: caucho butilo, caucho nitrilo, elastómeros termoplásticos tales como SIS (estireno-isopreno-estireno), SBS (estireno-butadieno-estireno), SEBS (estireno-etileno-butileno-estireno), polímero MS (polímero de silicio modificado) o PDMS (polidimetilsiloxano).

50 Dicho aditivo A destinado a favorecer el deslizamiento del tapón en contacto con el vidrio puede ser una cera en emulsión aniónica, normalmente a base de cera de parafina o de cera de carnauba o una resina de silicona cuando dicha primera composición líquida polimérica CP<sub>1</sub> comprende dicha composición acuosa a base de EVOH, de manera que recubre dicho material polimérico P a base de EVOH con una capa que constituye a la vez una barrera al agua y un agente de deslizamiento, pudiendo ser dicho aditivo A un aditivo A<sub>2</sub> constituyente de dicha

segunda composición líquida polimérica CP<sub>2</sub>, estando entonces dicha segunda composición líquida polimérica desprovista de EVOH.

5 Dicha composición líquida CP (903) puede comprender una carga mineral micronizada B que crea una barrera, en particular a la difusión de los gases, eligiéndose dicha carga mineral entre: sílice SiO<sub>2</sub>, un óxido de silicio SiO<sub>x</sub> (con  $x < 2$ ), óxido de titanio TiO<sub>2</sub>, arcilla micronizada, caolín, sulfato de bario.

10 En la etapa a) del tratamiento según la invención, dicha composición líquida CP (903) puede presentar una viscosidad dinámica a 20°C comprendida entre 5 y 1.000 cps (centipoises), y preferentemente comprendida entre 10 y 800 cps, de manera que dicha composición líquida CP (903) pueda penetrar en las anfractuosidades de los tapones de corcho natural y constituir dicha piel o dicha piel compuesta. En un modo de realización ventajoso, dicha viscosidad dinámica se sitúa entre 5 y 100 cps, y de manera preferida entre 10 y 40 cps.

15 Ventajosamente, al menos durante las etapas a) y b) del tratamiento según la invención, y en función de las modalidades técnicas de puesta en práctica del tratamiento según la invención, y en el caso del procedimiento tal como se ilustra en la fig. 6, dicho lote de tapones puede estar contenido en una red de naturaleza química y de enmallado (por ejemplo 10 mm x 10 mm) adaptados, adecuada para dejar pasar dicha composición líquida CP (903) manteniéndose inerte con respecto a dicha composición líquida, y con una malla de tamaño inferior a la menor dimensión de los tapones que se tratarán, de manera que no sea preciso manipular más que una red en la cual se encuentra dicho lote de tapones, durante las etapas a) a c) del tratamiento.

20 Otro objeto de la invención está constituido por un tapón de corcho, normalmente un lote de tapones, obtenido por el tratamiento según la invención, y caracterizado porque presenta en la totalidad de su superficie accesible, su superficie externa y su superficie interna cavidades o anfractuosidades de dichos tapones, una zona superficial de corcho L, que comprende una penetración de dicho material polimérico P en su masa con una incorporación de dicho material polimérico P al corcho, de manera que dicho tapón tratado presenta una piel compuesta (204, 301, 304) de composición representada simbólicamente por "L+P", presentando dicha piel compuesta (204, 301, 304) un grosor E de al menos 10 μm y pudiendo ir hasta 1 mm, según la dureza o la porosidad locales del corcho natural o de sus constituyentes.

25 Normalmente, dicho material polimérico P puede ser una resina acrílica de densidad comprendida entre 0,95 y 1,2, y preferentemente entre 0,98 y 1,00, o una composición acuosa a base de EVOH, un copolímero de etileno y alcohol polivinílico.

30 Tal como se ha indicado ya, la presencia de una piel compuesta "L+P" no es exclusiva de la posibilidad de contar al menos localmente con una parte de dicho material polimérico P depositada a la superficie del corcho, en particular en el seno de las anfractuosidades del tapón.

35 Según la invención, dicha zona superficial de corcho L que crea dicha piel compuesta (204, 301, 304) puede comprender, además de la incorporación de dicho material polimérico P al corcho, la incorporación de dicho aditivo A destinado a favorecer el deslizamiento del tapón en contacto con el vidrio, de manera que dicho tapón tratado presenta una piel compuesta de composición representada simbólicamente por "L+P+A" o por "L+P/A" según que dicho aditivo A esté incorporado a dicho material polimérico P o recubra dicho material polimérico P.

40 Dicha zona superficial de corcho L puede comprender, además de la incorporación de dicho material polimérico P al corcho y la incorporación de dicho aditivo A, la incorporación de al menos un adyuvante elegido entre: una carga mineral micronizada B que crea una barrera, en particular a la difusión de los gases, una resina elastomérica E.

Otro objeto de la invención es la utilización de tapones de corcho según la invención, u obtenidos por el tratamiento según la invención, para obturar recipientes, normalmente en vidrio, que contienen alcoholes, vinos o espirituosos.

#### DESCRIPCIÓN DE LOS EJEMPLOS

45 A) Materiales de partida seleccionados para los ensayos:

B)

50 A1) Tapones de corcho: Se ha proporcionado en el mercado, en proveedores transformadores de corcho natural, un lote de tapones no tratados: estos tapones, denominados naturales, al no haberse sometido a ningún tratamiento aparte de un lavado al agua caliente, son denominados naturales. Estos tapones de corcho natural son de dimensiones estándar de 45 mm x 24 mm (altura x diámetro).

Además se han proporcionado también lotes de tapones colmatados.

A2) Composiciones líquidas que comprenden un material filmógeno o polimérico:

Se ha seleccionado y proporcionado, como composición líquida que comprende dicho material polimérico P elegida entre los materiales acordados para el contacto alimentario:

A20 = Michem Coat™ MC40EAF-E de Michelman Inc.

A21 = VaporCoat™ 2200<sup>E</sup> de Michelman Inc.

5 Se trata de dispersiones de resinas acrílicas en emulsión acuosa.

Estos dos materiales han sido seleccionados después de efectuar ensayos con un gran número de materiales adecuados para el contacto alimentario.

10 Sin embargo, baterías de pruebas comparativas, han permitido poner de relieve una mejor adecuación de Vaporcoat™ 2200<sup>E</sup> al problema planteado. Las características físico-químicas del MC40EAF-E no le permiten ser aplicado a temperatura ambiente según un procedimiento sencillo. Es necesario aplicar intensas presiones, superiores o iguales a 5 bares a al menos 38°C y en duraciones más prolongadas, superiores a 5 minutos, para obtener resultados correctos.

El solicitante ha seleccionado por tanto el Vaporcoat™ 2200E como composición líquida polimérica CP para preparar y probar los tapones según la invención.

15 Además, se ha seleccionado y proporcionado –con la referencia A22– como composición líquida que comprende dicho material polimérico P elegida entre los materiales acordados para el contacto alimentario, una composición de EVOH de Kuraray, de referencia AQ-4104.

A3) Aditivos A destinados a favorecer el deslizamiento del tapón en contacto con el vidrio:

A30 = ML160PFHS-E de Michelman Inc. (Emulsión de cera de carnauba)

20 A31 = ML723HSA-E de Michelman Inc. (Emulsión de parafina).

25 Selección de estos aditivos: las pruebas de deslizamiento en el vidrio, así como los ensayos en magnitud absoluta en los tapones, con series representativas estadísticamente, han permitido poner de relieve que el Vaporcoat 2200<sup>E</sup> planteaba un problema de adherencia en el vidrio, hasta el punto de que los esfuerzos de hundimiento y de extracciones encontraban algunos valores muy alejados de las horquillas superiores de las normas en vigor. Por tanto se han probado numerosos aditivos y dos de entre ellos (A30 y A31) se han conservado para realizar pruebas comparativas con respecto a los productos de referencia, que son los tapones de corcho natural.

A4) Cargas minerales B destinadas a constituir una barrera para los gases:

Se ha proporcionado los productos siguientes disponibles comercialmente: sílice SiO<sub>2</sub>, talco,...

A5) Otras materias primas:

30 Se ha proporcionado –con la referencia A50– dispersiones de elastómeros a base de siliconas y a base de caucho sintético, en particular una dispersión a base de silicona de Bluestar, referencia CAF 72582.

C) Equipos para la implementación del tratamiento según la invención

Los diferentes ensayos realizados han puesta en práctica el tratamiento de la invención, tal como se representa esquemáticamente en la fig. 6.

35 Para ello, se han proporcionado o fabricado los diferentes equipos necesarios E, a saber:

B1- Un primer recipiente (902) adecuado para mantener una presión de 5 bar, de una capacidad de 20 l, provisto de una tapa extraíble (904) dotada de un manómetro (905) y de una entrada de aire comprimido.

40 B2- Un segundo recipiente (902'), sustancialmente de igual capacidad que el primer recipiente (902), apto para mantener un vacío, a saber a una presión residual de 0,1 milibar, estando dicho segundo recipiente (902') provisto de una tapa extraíble (904') dotada de un vacuómetro (905') y de una toma de vacío conectada a una bomba de vacío.

B3- Una centrifugadora (910) dotada de un tambor de velocidad variable, y de una bomba para extraer la composición líquida filmógena recuperada.

B4- Un dispositivo de secado que comprende:

45 - una columna vertical de secado que crea un tubo cilíndrico (920), adecuada para ser alimentada con aire (caliente o frío) en su parte inferior, y que comprende:

- 5
- \* en su parte inferior, una rejilla inferior calada (924) que constituye un soporte para el lote de los tapones que se va a secar,
  - \* en su extremo superior, una rejilla superior calada extraíble (925) de manera que deje pasar el aire caliente o frío, pero mantenga los tapones en la cámara vertical cilíndrica (920),
  - \* en su parte superior –justo debajo de dicho extremo superior– un conducto tubular lateral superior (927) llega a dicha cámara vertical por una apertura, adecuada para mantenerse cerrada o abierta gracias a una pantalla móvil (926), que permite la transferencia de los tapones hasta un medio de acondicionamiento, por ejemplo, una red (929) .
- 10
- una turbina (922) de propulsión de aire en un conducto lateral inferior,
  - un medio de calentamiento del aire, por ejemplo, resistencias eléctricas de calentamiento (923).
- B5- Unos medios de dirección centralizados de estos equipos, con registro de los parámetros. Estos medios no han sido representados en la fig. 6.

- 15
- B6- Una red de retención de los tapones adecuada para contener 100 tapones por ensayo. Todos los equipos han sido proporcionados en el comercio, con excepción del dispositivo de secado de B4 el cual ha sido diseñado y realizado en el marco de la invención.
- Se han realizado también ensayos con un dispositivo de recipiente único, tal como se representa en las fig. 7a a 9c, lo cual permite realizar las cuatro etapas a) a d) del tratamiento en un mismo reactor.

C) Puesta en práctica genérica de las etapas a), b), c) y d) del tratamiento

20 C1 - Etapa a) de impregnación a presión

25 En un recipiente de autoclave o reactor, se ha introducido, en una red adaptada (901), cuyo enmallado no supera la dimensión más pequeña de los tapones, un lote (900) de 100 tapones denominados naturales de corcho, es decir, materiales en bruto de lavado, y una composición líquida CP (903) que crea un baño, tal como se representa en la etapa 1 de la fig. 6, de manera que los tapones estén totalmente sumergidos en la composición líquida CP en fase acuosa. Después del cierre de la tapa (904), se ha aplicado en el interior del recipiente una sobrepresión de aire filtrado y controlado (905) de 3 bares (1 bar equivale a 105 Pa) durante 5 minutos. Al cabo de este tiempo, se ha interrumpido el aire comprimido y se ha dejado que el interior del recipiente recupere la presión atmosférica. Después de levantar la tapa (904), se ha levantado la red (901) por encima del baño constituido por la composición líquida (903), de manera que la red y el lote de tapones (900) se dejan escurrir durante dos minutos aproximadamente, de manera que se recupere el exceso de dicha composición líquida CP.

30

Debe observarse que el recipiente de autoclave ha sido autorregulado en temperatura de aproximadamente 38°C de manera que se mantenga constante la viscosidad de la composición líquida CP.

C2- Etapa b) de tratamiento de desorción al vacío

35 El lote de tapones (900) que proviene de la etapa a) de impregnación, siempre acondicionados en la red (901), ha sido introducido en un segundo depósito o reactor (902') resistente a la depresión, y a continuación se ha cerrado herméticamente la tapa (904') de dicho depósito. El interior del depósito ha sido puesto al vacío con una presión controlada por un vacuómetro (905') de 1 milibar durante 1 minuto. Después se ha interrumpido el vacío y se ha recuperado para este segundo depósito (902') la presión atmosférica. Se ha repetido este ciclo 5 veces. A continuación se ha levantado la tapa (904') y dicho lote de tapones (900') ha sido extraído de dicho segundo depósito (902'). La composición líquida CP sometida a desorción (906) ha sido recuperada en el fondo del depósito (902'). Esta pequeña cantidad (906) de dicha composición líquida CP ha sido extraída, por gravedad o con ayuda de una bomba, para después ser filtrada y reciclada en la primera etapa a) de impregnación a presión.

40

C3- Etapa c) de centrifugado

45 El lote de tapones impregnados de los polímeros de emulsión, siempre en el interior del red (901), ha sido introducido en el interior de una centrifugadora (910) a través de la compuerta de acceso (911). El lote de tapones (900') ha sido sometido a continuación a los ciclos alternos del centrifugado y las mezclas, siendo la red de un volumen ligeramente superior al del tambor de la centrifugadora. En el recipiente interior de la centrifugadora, se han recuperado los exudados de polímero que han sido retenidos por la bomba (912) hacia una bolsa de recuperación, para ser filtrados y reciclados en el circuito de impregnación.

50 C4- Etapa de tratamiento térmico (secado - cocción)

El lote de tapones ha sido extraído de la centrifugadora directamente con ayuda de la red (901). Los

5 tapones han sido vertidos desde la red, directamente en un horno de conducto vertical intensamente ventilado (920). Los tapones fueron retenidos por una rejilla de mallas calibradas (924), por encima del sistema de calentamiento a baja temperatura (923). El calentamiento se ha aumentado hasta su punto de registro y se ha obligado a circular un flujo de aire caliente vertical (circuito "A"), de abajo arriba con un caudal o flujo bastante elevado para mantener los tapones (921) en levitación o suspensión en el aire. Una segunda rejilla calibrada (925) en la parte superior del conducto, retenía los posibles tapones más ligeros que la media del lote, y que bajo la presión ascendente, estarían en riesgo de escapar del conducto (920). El calentamiento (923) sólo ha sido llevado a su nivel nominal después de una primera etapa de evaporación de los disolventes. Los tapones han sido mantenidos en estado de levitación o de flotación, con el fin de evitar los efectos de adherencia entre ellos, pero también para evitar todo contacto demasiado estrecho contra la pared del conducto vertical (920). Ventajosamente, las paredes del conducto vertical (920) han recibido tratamiento de superficie con deposición de PTFE o cualquier otro material que favorezca el deslizamiento y que limite los riesgos de acumulación de material del revestimiento objeto de la invención. Cuando se ha terminado el ciclo de calentamiento, según las duraciones y a las temperaturas previstas, se ha interrumpido el calentamiento del aire, de manera que ha circulado aire fresco en lugar del aire caliente, lo cual ha permitido que el lote de tapones (921) se enfríe hasta una temperatura cercana a la temperatura ambiente.

10 Se ha reducido la velocidad de aire, por ejemplo en valores próximos a 3 m/s, con el fin de obligar a la totalidad de los tapones a volver a descender hacia la rejilla inferior (924) y así permitir que la pantalla (926) se desplace hasta obstruir el conducto vertical (920) sin el impedimento de los posibles tapones en levitación y así abrir el conducto horizontal (927).

20 Un ciclo de secado comprende las etapas A a F siguientes:

- A - Puesta en régimen estabilizado de la instalación en temperatura y velocidad de aire en valores próximos a 3 m/s.
- B - Introducción de un lote de tapón en la trayectoria vertical anteriormente abierta.
- 25 C - Obturación del orificio de introducción de los tapones con ayuda de una rejilla de retención de sección calibrada, de manera que no se introduzcan pérdidas de cargas.
- D - Ajuste de la velocidad del aire entre 5 y 10 m/s, en función del tamaño y la masa de los tapones, con el fin de que estos permanezcan en levitación o flotación en el volumen de la trayectoria, y para evitar los contactos con las paredes y rejillas de obturación de los conductos.
- E - Interrupción del calentamiento e introducción de aire fresco en la misma duración.
- 30 F - Reducción de la velocidad de aire en valores próximos a 3 m/s

No obstante, el modo de funcionamiento mantenido para las pruebas ha sido el siguiente:

- un primer ciclo de evaporación del disolvente con una temperatura de aire de  $50^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$  (en algunos modos de realización, esta temperatura puede ir hasta  $70^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ ), pero que no incluye las etapas E y F,
- 35 - un segundo ciclo que comprende una elevación de la temperatura de calentamiento, con una temperatura de aire de  $80^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$  (en algunos modos de realización, esta temperatura puede ir hasta  $90^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ ).

#### C5 - Expulsión de los tapones y acondicionamiento

40 Cuando la temperatura de los tapones tratados y polimerizados ha alcanzado sustancialmente el nivel de la temperatura ambiente, el lote de dichos tapones es expulsado hacia el exterior del horno vertical, por medio de una pantalla móvil (926) que obstruye el conducto vertical principal, para orientarlos hacia la salida a través del conducto horizontal así liberado, con una velocidad de expulsión por ejemplo de 10 m/s. Los tapones (928) son recogidos en una red (929) de acondicionamiento intermedio, o en su embalaje final.

45 El solicitante ha podido observar que era necesario respetar unas reglas de higiene draconianas, con el fin de evitar todas las posibles contaminaciones accidentales, ya sea en sus orígenes o durante este ciclo de tratamiento. En la práctica los materiales, materias primas, herramientas y fluidos utilizados deben permanecer bajo control físico-químico permanente, más en particular asegurarse de la no presencia de bacterias, gérmenes, con el fin de evitar cualquier riesgo de contaminación y de derivas organolépticas, o modificaciones químicas del producto embotellado.

50 Además, el acondicionamiento final se realiza ventajosamente sin polvo de manera que no se introduzca polvo exterior en los tapones acondicionados con vistas a su utilización final.

D) Diferentes ensayos realizados

El solicitante ha realizado ensayos exploratorios muy numerosos tanto en lo que se refiere a la naturaleza química de la composición líquida CP de partida (903) como a los parámetros de procedimiento para aplicar estas composiciones (903).

5 A título de información, el solicitante ha realizado los ensayos siguientes que muestran, en el caso de un aprovisionamiento de tapones de corcho denominados naturales, la necesidad, según los casos, de tres etapas del tratamiento según la invención (a, c y d del procedimiento observado PR2), o de cuatro etapas (a, b, c y d del procedimiento observado PR1), con, en la tabla que se muestra a continuación, "1" si la etapa correspondiente ha sido puesta en práctica, y "0" en el caso contrario:

Etapa a	Etapa b	Etapa c	Etapa d	Observaciones
1	1	1	1	<b>PR1</b> Tapones según la invención
1	1	1	0	Tapones ceñidos no utilizables
1	1	0	0	Tapones ceñidos no utilizables
1	0	0	0	Tapones ceñidos no utilizables
1	0**	1	1	<b>PR2</b> Tapones según la invención **
1	0	0	1	Tapones con revestimiento muy irregular en superficie
1	1	0	1	Tapones con revestimiento muy irregular en superficie
0*	0	1	1	Tapones con revestimiento muy irregular en superficie
* Se han impregnado los tapones sin presión.				
** Por el contrario, tal como se ha mencionado ya, en particular en el caso en el que se proporciona un lote de tapones denominados colmatados, la etapa b) de desorción al vacío no es ya necesaria para obtener los tapones según la invención.				

10

D1 Ensayos relativos a la composición líquida con un mismo tratamiento

Se han preparado diferentes composiciones líquidas CP (903) mediante la mezcla de una composición o material polimérico P como una dispersión acuosa, y de un agente de deslizamiento A, igualmente como dispersión acuosa.

15 Para cada ensayo, se ha indicado la naturaleza y el porcentaje ponderal de los constituyentes P y A.

Nº de ensayo (procedimiento)	Naturaleza y porcentaje de P	Naturaleza y porcentaje de A
E1 (PR1)	A21 - 100%	0%
E2 (PR1)	A21 - 95%	A30 - 5%
E3 (PR1)	A21 - 90%	A30 - 10%
E4 (PR1)	A21 - 80%	A30 - 20%
E5 (PR1)	A21 - 95%	A31 - 5%
E6 (PR1)	A21 - 90%	A31 - 10%
E7 (PR1)	A21 - 80%	A31 - 20%



Se han realizado otros numerosos ensayos complementarios.

Así, el ensayo E7 ha sido realizado también a partir de un lote de tapones denominados colmatados, según el procedimiento PR2.

5 De igual modo, el ensayo E1 ha sido realizado también completándolo con una aplicación posterior de un agente de deslizamiento, que puede corresponder a los productos A30, A31 o en su caso A50.

De igual modo, se han fabricado tapones con dos impregnaciones, una primera con una composición líquida CP<sub>1</sub> que comprende el 80% en peso de A21 y el 20% de una carga mineral barrera, y una segunda con una composición líquida CP<sub>2</sub> que comprende el 80% en peso de A21 y el 20% de A31.

10 De igual modo, se han fabricado tapones con dos impregnaciones, una primera con una composición líquida CP<sub>1</sub> que comprende el 80% en peso de A21 y el 20% de una carga mineral barrera, y una segunda con una composición líquida CP<sub>2</sub> que comprende el 60% en peso de A21, el 20% de A31 y 20% de una dispersión de un elastómero.

15 En los tratamientos que comprenden dos impregnaciones, cada una de estas impregnaciones puede realizarse según el procedimiento PR1 y/o PR2, con todas las combinaciones posibles: PR1-PR1, PR2-PR2, PR1-PR2, PR2-PR1; de manera que "PR2-PR1" significa que la primera impregnación se realiza según el procedimiento PR2 que no incluye la etapa b) de tratamiento al vacío, mientras que la segunda impregnación se realiza según el procedimiento PR1 que, por su parte, la comprende.

20 De igual modo, se han fabricado tapones con una impregnación con una composición líquida CP que comprende la composición A22 de EVOH de Kuraray, referencia AQ-4104, utilizando cada uno de los procedimientos PR1 o PR2, siguiéndose dicha impregnación de una aplicación de al menos una capa, y preferentemente de dos capas, de una dispersión fluida A50 a base de silicona de Bluestar, referencia CAF 72582, siguiéndose dicha aplicación de un secado bajo flujo de aire pulsado, habiendo observado el solicitante que era posible obtener así, ventajosamente, una capa externa a base de resina de silicona que crea a la vez una barrera a la humedad para proteger la capa de EVOH subyacente sensible a la humedad, y un agente de deslizamiento para el tapón.

E) Resultados obtenidos:

Debe observarse que habiendo conducido los ensayos complementarios a resultados comparables con los mejores resultados de los ensayos E1 a E7, estos resultados no han sido mencionados a continuación.

1 - Aspecto visual:

30 Por una parte, todos los tapones de un mismo lote presentan una gran homogeneidad, y el examen visual de un mismo tapón demuestra que la piel compuesta creada en la superficie del tapón es perfectamente regular, considerando la textura propia del corcho natural que sirve de soporte, y da al tapón una apariencia de corcho natural.

35 Por otra parte, las secciones de estos tapones, tal como se ilustra en las fig. 2a a 2d han mostrado, por empleo de un agente de contraste coloreado, por una parte, una excelente penetración de la composición líquida filmógena en las anfractuosidades del corcho, y por otra parte, la formación de una piel compuesta "L+P" en la superficie del tejido suberoso del tapón de corcho, tal como se ilustra en las fig. 1b y 1c.

2 - Fuerza de encorchado y de extracción

40 Se han cerrado botellas con los tapones de los ensayos anteriores, con el procedimiento habitual: con ayuda de un aparato comercial instrumentado que permite medir el esfuerzo vertical, el tapón se comprime radialmente y después se introduce mediante impulso mecánico en vertical en el gollete de una botella.

Después del almacenamiento durante 26 días a 15°C, los tapones han sido extraídos con un aparato que permite medir el esfuerzo de extracción.

Los resultados de estos ensayos se agrupan en la tabla de la fig. 3:

45 - en lo que se refiere al esfuerzo vertical de encorchado, se puede observar una dispersión más baja de los esfuerzos con los tapones de los ensayos E1 a E7 según la invención con respecto al ensayo testigo E0, tal como se puede ver observando la separación entre las curvas D y F de los valores máximos y mínimos. Los valores medios, que se sitúan sustancialmente en torno a 30 daN para el ensayo E0, descienden con bastante claridad para el número de ensayos según la invención, por ejemplo los ensayos E3 a E6.

50 - en lo que se refiere al esfuerzo de extracción de los tapones, se puede observar, por una parte,

5 una gran diferencia según la naturaleza del agente de deslizamiento A: los resultados son claramente superiores con el agente de deslizamiento A31. Deben observarse los resultados del ensayo E7, notables al mismo tiempo por la baja dispersión de los valores de esfuerzo tanto en encochado como en extracción, y por el nivel de estos esfuerzos, situados idealmente entre 20 y 30 daN. Por el contrario, los tapones de corcho natural del comercio de longitud 45 mm x 24 mm de diámetro, tratados con siliconas, han dado intervalos de valores para el esfuerzo vertical de encochado comprendidos entre 28 y 50 daN en cuellos de botellas, de vidrio seco. Las dimensiones y perfiles de los cuellos de botellas han sido medidos anteriormente barriendo el espectro de tolerancias de las normas CEN EN12726:2000, GME 30.05 y NF H35-100TR.

10 Los tapones que provienen del mismo lote han sido tratados de igual modo que en el ensayo E7, y los resultados obtenidos con estos tapones en las mismas botellas que anteriormente, han dado horquillas de valores en el hundimiento comprendidos entre 25 y 30 daN perfectamente centrados y con una desviación normal de 2,19, frente a una desviación normal de 11,71 en el caso de los tapones del comercio (ensayo E0).

15 En lo que se refiere a los valores de esfuerzos en la extracción, se han medido 26 días después del encochado, siempre en el mismo lote de botellas marcadas.

Las botellas encochadas con corcho natural de 45 x 24 mm del comercio tratado con siliconas (ensayo E0) presentan unos valores de extracción comprendidos entre 20 y 30 daN con una desviación normal de 3,90, lo cual es ya notable, dado que no es raro encontrar en el comercio valores de extracción en corcho natural que fluctúan entre 10 y 50 daN e incluso de 30 daN a más de 60 daN en el caso de tapones colmatados.

20 En el caso del ensayo E7, los valores de extracción van de 23 a 30 daN con una desviación normal relativamente baja de 2,19.

### 3 - Polvos de los tapones

25 Al terminar el tratamiento según la invención y las diferentes operaciones posteriores de encochado y de extracción, no ha aparecido ninguna traza de polvos de corcho, mientras que en las condiciones habituales de utilización de tapones de corcho natural tratados con parafina o siliconas o con los tapones técnicos, se crean cantidades significativas de polvos de corcho en las líneas de embotellado, en particular durante la distribución y la colocación de dichos tapones.

30 El solicitante ha efectuado la prueba indicada en la Carta de los Encorchadores, efectuada en 4 tapones tomados al azar, en un lote. Esta Carta preconiza que la cantidad de polvo debe ser inferior a 1,5 mg para los tapones de gama superior y a 2 mg para los tapones de gama estándar. Se ha constatado que con los tapones según la invención, la cantidad de polvo depositada es casi igual a cero, y en todo caso al menos diez veces menor que en el caso de los tapones testigo (ensayo E0).

### 4 - Tasa de humedad de los tapones

35 El solicitante ha controlado la higrometría interna de los tapones obtenidos en los ensayos según la invención, así como la higrometría de partida. Todos los tapones de los ensayos presentan valores de tasa de humedad, medidos a 20°C, comprendidos entre el 4 y el 5%, valores sustancialmente idénticos a los de los tapones de partida.

Los tapones del ensayo testigo E0 presentan igualmente una tasa de humedad en el mismo intervalo de valores.

40 Además, se han realizado dos tipos de pruebas:

#### 4A) Prueba al aire libre:

45 Se han recuperado los lotes que han servido para las pruebas de hundimiento y de extracción, y se han medido después de 9 meses de almacenamiento en el embalaje de origen del encochador. Debe observarse que estos tapones incluyen todos el orificio de introducción de la espiral del sacacorchos utilizado durante las pruebas de extracción. La presencia de este orificio es un elemento atenuador de la diferencia, entre los lotes "A" de corcho natural del comercio y "B" impregnados con el producto de tratamiento objeto de la invención.

Los resultados han sido reunidos en la tabla de la fig. 4.

Los tapones de corcho natural del comercio, tratados con siliconas (E0) presentaban una humedad media medida al principio del 4,4%, y una humedad media, medida después de 9 meses, del 5,5%.

50 Los tapones de corcho natural del comercio tratados según la invención (ensayos E1 a E7) presentaban una humedad media medida al principio después de impregnación del 5,2%, y después de 9 meses, esta humedad

media era siempre del 5,2%.

A la vista de esta primera serie de resultados, parecía claro que, a diferencia de los tapones de corcho natural del comercio, los tapones tratados según la invención, no han evolucionado nada en el curso del tiempo, a pesar de la presencia del orificio de espiral en su extremo superior.

#### 5 4B – Prueba en inmersión total

Los dos lotes de tapones de los ensayos E0 a E7 se han sumergido durante 24 horas, en un recipiente que contiene agua de la red. Al terminar este plazo, y después de un tiempo de secado de 24 horas al aire libre, se ha realizado una nueva serie de mediciones y han aparecido los resultados siguientes:

10 Los tapones de corcho natural del comercio, tratados con siliconas (ensayo E0) presentaban una humedad medida al principio comprendida entre el 4,6 y el 5,8% de humedad. Después de la inmersión y el secado, al cabo de 48 horas, la humedad media medida ha pasado del 6,6% al 9,6% de humedad.

Los tapones de los ensayos E1 a E7 objeto de la invención presentaban una humedad medida al principio comprendida entre el 4,7 y el 5,4% de humedad. Después de la inmersión y el secado, al cabo de 48 horas, la humedad media medida estaba comprendida entre el 5,0 y el 5,2% de humedad.

15 A la vista de estos resultados, el solicitante constata que, a diferencia de los tapones estándar del comercio, los tapones tratados según su invención no evolucionan en el tiempo, incluso en presencia de un líquido. El solicitante ha concluido por tanto que los tapones tratados según su invención pueden utilizarse en botellas tumbadas o no tumbadas, lo cual no sucede en el caso de las botellas estándar del comercio, que en ningún caso deben permanecer de pie, ya que dichos tapones deben mantenerse en contacto permanente con el líquido, pues de lo contrario el corcho pierde su humedad, se endurece y pierde su elasticidad, y con ello se produce una pérdida de estanqueidad por falta de fuerza de contacto o retorno elástico, en el interior del cuello de la botella.

#### 5 - Permeabilidad al oxígeno

25 La estanqueidad de un tapón no se estima únicamente en función de las propiedades de barrera intrínsecas del corcho en contacto con el interior de un tubo de vidrio. Es imperativo utilizar una prueba representativa de las condiciones de estanqueidad reales de los golletes encorchados. Por este motivo, el solicitante ha utilizado la prueba de estanqueidad siguiente (véase fig. 5):

30 a) se proporciona una botella encorchada con un tapón de corcho natural y se corta el cuerpo de la botella de manera que se retira su parte inferior. El corte debe ser lo más limpio y plano posible de manera que se pueda depositar la parte superior de la botella (601) provista de su tapón (600) en una placa plana (611), normalmente de acero inoxidable, en una zona en la que está perforada para dejar pasar dos conductos (613) y (614). La unión entre el extremo bajo de la botella y la placa (601) de acero inoxidable se convierte perfectamente en estancia mediante la deposición de un cordón (612) grueso (normalmente 20 a 30 mm) de resina epoxídica. Por el conducto (613), se introduce en el interior de la botella un gas de pureza controlada, normalmente argón puro o nitrógeno puro. Este gas es evacuado por el conducto (614) que está unido a un medio que permite medir la cantidad de átomos extraños (por ejemplo, átomos de oxígeno) que se han introducido en el interior de la botella (máquinas de tipo Oxtran). Se coloca el conjunto bajo una cámara (610), y se llena esta última de oxígeno. Para evaluar bien la estanqueidad del encorchado, es necesario esperar varias decenas de días, antes de empezar a medir la cantidad de oxígeno que se ha infiltrado en el interior de la botella.

40 El solicitante ha procedido a pruebas comparativas de permeabilidad con oxígeno de tapones en botellas, en condiciones de comercialización, lo cual significa con el líquido en el interior de dichas botellas. Se ha encorchado un lote de botellas con ayuda de tapones estándar del comercio tratados con siliconas de 45 x 24 mm (ensayo E0) y otro lote de iguales dimensiones, con los tapones tratados con ayuda del material y según las condiciones de la invención (ensayos E1 a E7).

45 Los dos tipos de tapones han sido introducidos en cuellos de botellas de Burdeos. Éstas han sido colocadas durante 40 días en una cámara que contiene oxígeno.

Los análisis se han realizado con un gas seco (argón) y a la temperatura ambiente. Se han observado los resultados siguientes de permeabilidad al oxígeno:

Ensayo E0 (lote encorchado con corcho natural del comercio): 0,00030 a 0,1227 cm<sup>3</sup>/24 h/botella.

50 Ensayo E1 a E7 (lote encorchado con corcho natural tratado según la invención): 0,00005 a 0,0050 cm<sup>3</sup>/24 h/botella.

A la vista de estos resultados, parece que:

- por una parte los tapones testigo presentan una dispersión muy grande de los resultados (de  $3 \cdot 10^{-4}$  a  $0,12 \text{ cm}^3 \text{ O}_2/\text{día}$ , lo cual es considerable en comparación con la horquilla  $5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ O}_2/\text{día}$ , para los tapones según la invención, lo cual corresponde a una dispersión de los valores relativamente baja.
- y por otra parte los valores de permeabilidad han descendido acusadamente y se han dividido al menos por 10.

6 – Prueba de estanqueidad a los líquidos

Se han colocado lotes de diez botellas llenas de vino y encorchadas con los tapones de corcho natural de longitud 45 mm y de diámetro 24 mm (ensayos E0 a E7) en un horno de secado inicialmente a 30° con ascenso de la temperatura por palieres de 5°C hasta 60°C, manteniéndose las botellas a la temperatura de cada palier durante 4 días. Al final de esta prueba, un examen visual así como una pesada permiten detectar una posible fuga: se considera que una botella presenta una fuga si se observa una pérdida de peso de al menos 2 g.

Resultados: los tapones testigo del ensayo E0 han presentado una tasa de fugas del 5%, mientras que los tapones de todos los ensayos E1 a E7 según la invención han presentado una tasa de fugas del 0%.

7 - Medida del efecto barrera para las moléculas perjudiciales

7-1 Procedimiento:

- a- selección de 15 tapones naturales,
- b- maceración de los 15 tapones en una solución hidroalcohólica al 15% en volumen de etanol, acidificada a un pH de 3,5 - durante tres días a temperatura ambiente
- c- búsqueda y dosificación de los haloanisoles susceptibles de salificación

Los contenidos en haloanisoles salificados en la solución hidroalcohólica se han determinado por SPME (Solid Phase Micro Extraction) y por SBSE (Stir Bar Sorptive Extraction):

7-2 Revelación del efecto barrera del tratamiento según la invención

Se han contaminado diferentes lotes de tapones L1 a L5 de manera diversa en haloanisoles. En cada uno de estos lotes, un primer muestreo de 15 tapones ha servido para determinar el contenido en haloanisoles "antes del tratamiento", y, en un segundo muestreo de 15 tapones se ha efectuado el tratamiento del ensayo E7; y después se ha determinado el contenido en haloanisoles "después del tratamiento". La tabla que se muestra a continuación indica los contenidos encontrados expresados en ng/l (nanogramos por litro):

	Antes del tratamiento	Después del tratamiento	Eficacia en %
L1	85,9	15,7	82
L2	38,1	7,0	82
L3	22,7	1,9	92
L4	19,3	1,5	92
L5	8,2	0,7	91

A partir de esta tabla se desprende que el tratamiento según la invención podrá aplicarse eficazmente a los tapones relativamente contaminados con un contenido en haloanisoles de aproximadamente 23 ng/l, sabiendo que el umbral de detección es de 2 ng/l.

Además, cuando se sabe que los contenidos habituales en haloanisoles de los tapones denominados naturales o denominados colmatados del comercio se sitúan aproximadamente en 10 ng/l, está claro por tanto que la invención permite garantizar para los tapones un contenido en haloanisoles inferior al umbral de detección de 2 ng/l.

8 - Pruebas de análisis sensorial

El solicitante ha procedido igualmente a pruebas de análisis sensoriales y gustativos de agua, en las cuales los tapones habían sido sumergidos previamente durante al menos 24 horas, cada uno en un vaso de agua reconocida como organolépticamente neutra. Se ha obtenido que después de una cantidad de pruebas significativamente representativas:

- 5
- al menos el 80% de los tapones de corcho natural del comercio (ensayo E0), han producido olores y gustos a tapón que convierten el agua difícilmente en bebible.
  - el 100% de los tapones tratados con el material y según el tratamiento de la invención (ensayos E1 a E7) no ha inducido ninguna desviación organoléptica detectable olfativamente o en la degustación del agua.
- 10

**F) Conclusiones generales**

**G)**

Todos los controles y pruebas efectuados comparativamente, y agrupados bajo los 8 epígrafes anteriores, han mostrado que los tapones obtenidos por el tratamiento según la invención presentan propiedades siempre superiores a las de los tapones testigo.

15

La invención permite fabricar de manera económica una gran variedad de tapones con propiedades y rendimientos adaptados a las exigencias particulares de cada tipo de vino para acondicionar en botella, en particular por el añadido a dicha composición líquida de toda clase de aditivos, tales como TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>x</sub>, talco, arcillas, caolín, sulfato de bario.

20 **LISTA DE MARCAS**

	Tapón de corcho .....	100
	Botella .....	101
	Cápsula de precinto .....	102
	Líquido en la botella .....	103
25	Estructura celular del corcho .....	200
	Anfractuosidad del corcho .....	201
	Piel compuesta "L+P" .....	204
	½ sección izquierda de tapón .....	300a
	½ sección derecha de tapón .....	300b
30	Piel compuesta exterior .....	301
	Piel o revestimiento interior (con trazador) .....	304
	Parte de botella .....	600
	Cuello de la botella .....	601
	Envoltura estanca .....	610
35	Platina estanca de metal .....	611
	Cordón de material estanco .....	612
	Tubo de entrada del gas .....	613
	Tubo de salida del gas .....	614
	Reactor de centrifugado .....	800
40	Reactor de centrifugado esférico .....	800a
	Reactor de centrifugado cilíndrico .....	800b

## ES 2 421 614 T3

	Reactor de centrifugado troncocónico.....	800c
	Pared exterior.....	801
	Panel central de pared perforada.....	802
	Árbol central.....	803
5	Árbol hueco central y perforado.....	803'
	Entrada de aire a presión $P_1$ .....	804
	Toma de vacío para presión $P_2$ .....	805
	Trampilla superior de 801.....	806
	Trampilla inferior de 801.....	807
10	Trampilla de 802.....	808
	Evacuación de aire caliente.....	809
	Conducción de alimentación y vaciado.....	810
	Tapones para tratar – lote de tapones.....	900
	Tapones de corcho natural.....	900a
15	Tapones de corcho colmatados.....	900b
	Red de retención de los tapones.....	901
	Depósito o recipiente a presión.....	902
	Composición líquida fluida.....	903
	Tapa del depósito.....	904
20	Medida de la presión aplicada.....	905
	Depósito bajo depresión.....	902'
	Composición líquida.....	903'
	Tapa del depósito.....	904'
	Medida del vacío aplicado.....	905'
25	Composición líquida sometida a desorción.....	906
	Centrifugadora.....	910
	Compuerta de acceso.....	911
	Bomba de extracción del polímero.....	912
	Conducto de horno vertical.....	920
30	Tapones para secar y polimerizar.....	921
	Turbina.....	922
	Resistencias de calentamiento.....	923
	Rejilla inferior.....	924
	Rejilla superior.....	925
35	Pantalla.....	926
	Conducto horizontal de evacuación.....	927

## ES 2 421 614 T3

Tapón tratado listo para utilización.....	928
Red de acondicionamiento.....	929

**REIVINDICACIONES**

1. Tratamiento de tapones de corcho natural (900) que comprende sucesivamente las etapas a, c y d siguientes:
  - 5 a) se proporciona un lote de una pluralidad de tapones denominados naturales (900a) y se impregna dicho lote en una composición líquida CP (903) que comprende al menos un material polimérico P, a una presión  $P_1$  superior a la presión atmosférica  $P_A$ , de manera que se obtiene un lote denominado impregnado,
  - 10 c) a continuación, dicho lote impregnado se somete a centrifugado, de manera que se obtiene un lote denominado centrifugado,
  - 10 d) finalmente, dicho lote centrifugado se somete a un tratamiento térmico,

de manera que se obtiene un lote de tapones denominados tratados (928), presentando cada tapón (928) una "piel compuesta" (204, 301, 304) de corcho L impregnado de material polimérico P, representada simbólicamente por "L+P".
- 15 2. Tratamiento de tapones de corcho natural (900) según la reivindicación 1 que comprende además una etapa b) de tratamiento al vacío, insertada entre dichas etapas a) y c) de manera que se obtienen sucesivamente las etapas a) a d) siguientes:
  - 20 a) se proporciona un lote de una pluralidad de tapones denominados naturales (900a) y se impregna dicho lote en una composición líquida CP (903) que comprende al menos un material polimérico P, a una presión  $P_1$  superior a la presión atmosférica  $P_A$ , de manera que se obtiene un lote denominado impregnado,
  - 20 b) a continuación, dicho lote impregnado es tratado al vacío a una presión  $P_2 < P_A$ , de manera que se obtiene un lote tratado al vacío,
  - 25 c) a continuación, dicho lote tratado al vacío se somete a centrifugado, de manera que se obtiene un lote denominado centrifugado,
  - 25 d) finalmente, dicho lote centrifugado se somete a un tratamiento térmico.
- 30 3. Tratamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2 en el cual, en la etapa a), se sumerge dicho lote de tapones (900a) en un primer recipiente (902) resistente a la presión que contiene dicha composición líquida (903), y se coloca dicho recipiente (902) a presión con una presión de aire  $P_1$  comprendida entre 2 y 6 bares y preferentemente de 3 a 5 bares, siendo dicha presión de aire  $P_1$  aplicada en el interior de dicho primer recipiente (902) en una duración comprendida entre 1 y 15 minutos y preferentemente de 3 a 10 minutos.
- 35 4. Tratamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 3 en el cual, en la etapa b) del tratamiento, dicho lote impregnado es tratado al vacío, en el interior de un recipiente adecuado para mantenimiento al vacío (902'), con una presión  $P_2$  comprendida entre 0,1 y 4 mbar, y preferentemente comprendida entre 0,5 y 1,5 milibar.
- 40 5. Tratamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en el cual, en la etapa c) del tratamiento, después de ventilación al aire libre, el lote de tapones tratado al vacío, una vez introducido en el interior de una centrifugadora (910), es centrifugado por ciclos, comprendiendo cada ciclo una fase de centrifugado que dura de 0,5 a 5 minutos preferentemente entre 1 y 3 minutos, con un número de ciclos comprendido entre 1 y 5 y preferentemente comprendido entre 2 y 3, y estando una fase de movimiento de los tapones intercalada entre cada fase de centrifugado, de una duración comprendida entre 3 segundos y 1 minuto y preferentemente entre 5 segundos y 30 segundos, y en el curso de la cual los tapones cambian de posición y de lugar en el interior del tambor de la centrifugadora (910).
- 45 6. Tratamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en el cual, en la etapa d) del tratamiento, después de haber extraído el lote de tapones (921) de la centrifugadora (910) en la etapa c) del tratamiento, dicho lote de tapones (921) es tratado, en una cámara (920), por un flujo de aire caliente a una velocidad comprendida entre 3,0 y 20,0 metros por segundo y preferentemente entre 5,0 y 10,0 metros por segundos, de manera que se crea dicho tratamiento térmico, estando dicho tratamiento térmico destinado en particular a eliminar un disolvente de dicha composición líquida CP, cuando dicha composición líquida CP comprende un disolvente.
- 50



7. Tratamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4 y 6 en el cual en la etapa a) del tratamiento, se proporciona un lote de tapones denominados colmatados (900b), y se suprime la etapa b) de tratamiento al vacío.
- 5 8. Tratamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en el cual dicha composición líquida CP (903) comprende, además de dicho material polimérico P, al menos un aditivo A destinado a favorecer el deslizamiento del tapón en contacto con el vidrio, de manera que dicho tapón tratado presenta una "piel" de composición representada simbólicamente por "L+P+A".
- 10 9. Tratamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en el cual dicha composición líquida CP (903) crea una emulsión o una dispersión en fase acuosa de al menos un material polimérico P entre los materiales poliméricos:
- a) aprobados para el contacto alimentario,
  - b) aptos para crear una barrera en dichas moléculas perjudiciales, siendo dicho material polimérico P preferentemente una emulsión de polímeros acrílicos en medio acuoso o una composición acuosa a base de EVOH, copolímero de etileno y alcohol vinílico.
- 15 10. Tratamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 que comprende:
- a) una denominada primera sucesión de al menos las etapas a), c) y d), partir de una denominada primera composición líquida polimérica CP<sub>1</sub>, constituida normalmente por dicha composición líquida CP que comprende dicho material polimérico P, de manera que se crea una denominada primera impregnación,
  - 20 b) y un tratamiento complementario que comprende, por ejemplo, una denominada segunda sucesión de al menos las etapas a), c) y d), a partir de una denominada segunda composición líquida polimérica CP<sub>2</sub>, comprendiendo al menos dicha segunda composición líquida polimérica CP<sub>2</sub> dicho aditivo A destinado a favorecer el deslizamiento de dichos tapones, de manera que se crea una denominada segunda impregnación, de manera que dicho tapón tratado presenta una "piel" compuesta de composición representada simbólicamente por "L+P/A".
- 25 11. Tratamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en el cual dicha composición líquida CP (903), CP<sub>1</sub> o CP<sub>2</sub> comprende un material elastomérico E elegido entre: caucho butilo, caucho nitrilo, elastómeros termoplásticos tales como SIS (estireno-isopreno-estireno), SBS (estireno-butadieno-estireno), SEBS (estireno-etileno-butileno-estireno), polímero MS (polímero de silicio modificado) o PDMS (polidimetilsiloxano).
- 30 12. Tratamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11 en el cual dicho aditivo A destinado a favorecer el deslizamiento del tapón en contacto con el vidrio es una cera en emulsión aniónica, normalmente a base de cera de parafina o de cera de carnauba, o una resina de silicona cuando dicha primera composición líquida polimérica CP<sub>1</sub> comprende dicha composición acuosa a base de EVOH, de manera que recubre dicho material polimérico P a base de EVOH de una capa que crea a la vez una barrera al agua y un agente de deslizamiento, pudiendo ser dicho aditivo A un aditivo A<sub>2</sub> constituyente de dicha segunda composición líquida polimérica CP<sub>2</sub>, estando entonces dicha segunda composición líquida polimérica desprovista de EVOH.
- 35 13. Tratamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 en el cual dicha composición líquida CP (903) comprende una carga mineral micronizada B que crea una barrera, en particular a la difusión de los gases, eligiéndose dicha carga mineral entre: sílice SiO<sub>2</sub>, un óxido de silicio SiO<sub>x</sub> (con x < 2), óxido de titanio TiO<sub>2</sub>, arcilla micronizada, caolín, sulfato de bario.
- 40 14. Tapón de corcho obtenido por el tratamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 caracterizado porque presenta en la totalidad de su superficie accesible, superficie externa y superficie interna cavidades o anfractuosidades de dichos tapones, una zona superficial de corcho L, que comprende una penetración de dicho material polimérico P en su masa con una incorporación de dicho material polimérico P al corcho, de manera que dicho tapón tratado presenta una piel compuesta (204, 301, 304) de composición representada simbólicamente por "L+P", presentando dicha piel compuesta (204, 301, 304) un grosor E de al menos 10 μm y que puede llegar hasta 1 mm, según la dureza o la porosidad locales del corcho natural o de sus constituyentes, y opcionalmente caracterizado porque dicha zona superficial de corcho L que constituye dicha piel compuesta (204, 301, 304) comprende, además de la incorporación de dicho material polimérico P al corcho y la incorporación de dicho aditivo A, la incorporación de al menos un adyuvante elegido entre: una carga mineral micronizada B que crea una barrera, en particular a la difusión de los gases, una resina elastomérica E.
- 45 50 55

15. Tapón de corcho según la reivindicación 14 en el cual dicha zona superficial de corcho L que crea dicha piel compuesta (204, 301, 304) comprende, además de la incorporación de dicho material polimérico P al corcho, la incorporación de dicho aditivo A destinado a favorecer el deslizamiento del tapón en contacto con el vidrio, de manera que dicho tapón tratado presenta una piel compuesta de composición representada simbólicamente por "L+P+A" o por "L+P/A" según la cual dicho aditivo A es incorporado a dicho material polimérico P o recubre dicho material polimérico P, y opcionalmente caracterizado porque dicha zona superficial de corcho L que crea dicha piel compuesta (204, 301, 304) comprende, además de la incorporación de dicho material polimérico P al corcho y la incorporación de dicho aditivo A, la incorporación de al menos un adyuvante elegido entre: una carga mineral micronizada B que crea una barrera, en particular a la difusión de los gases, una resina elastomérica E.
- 5
- 10

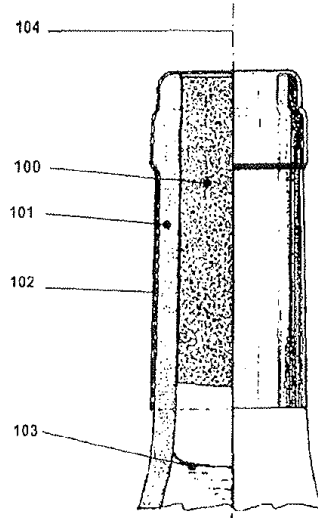


Fig. 1a

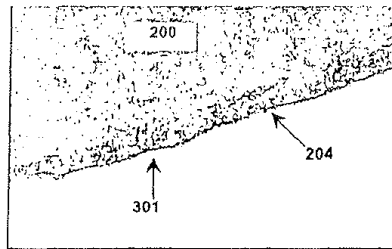


Fig. 1b

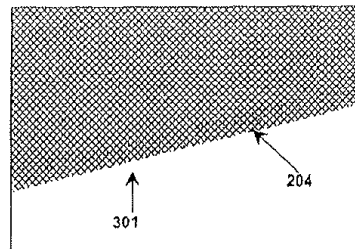
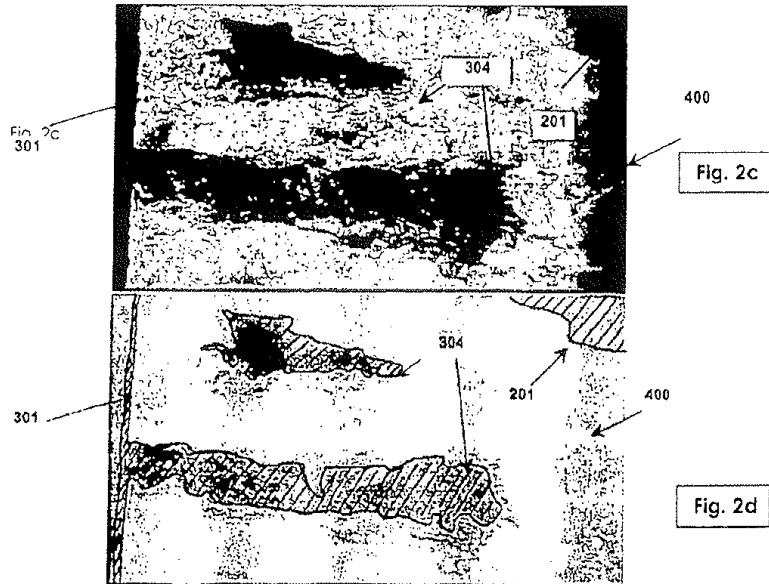
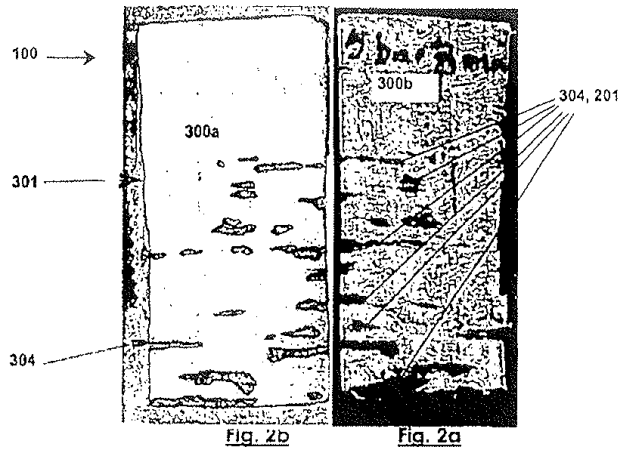


Fig. 1c



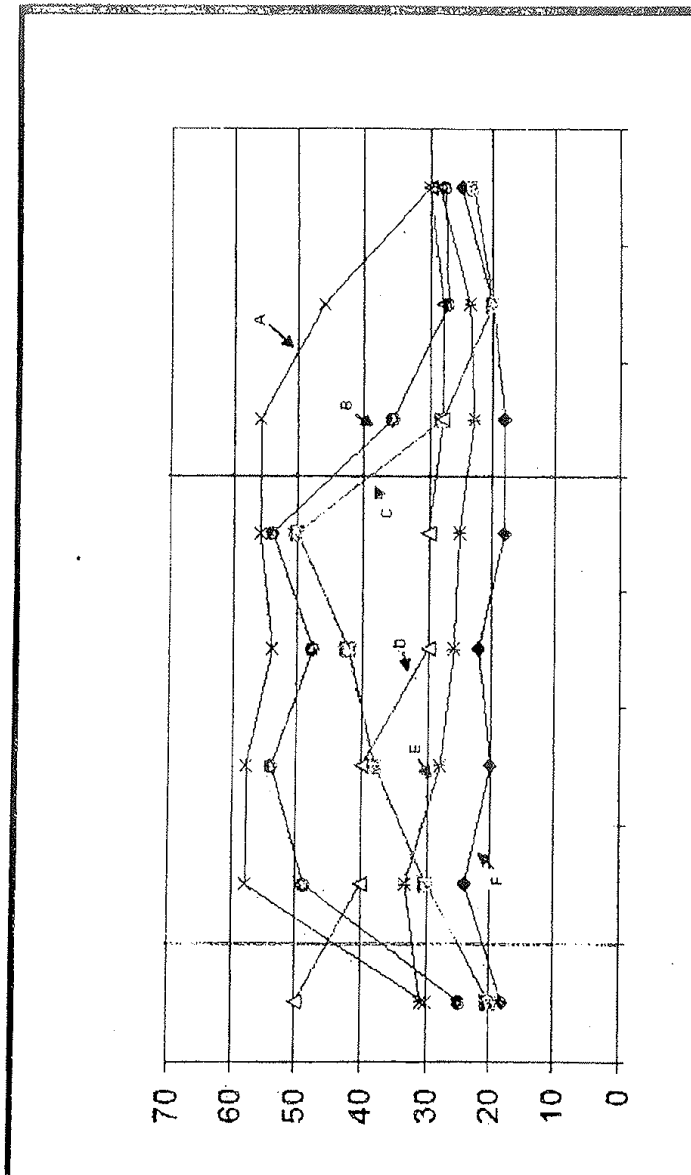


Fig. 3

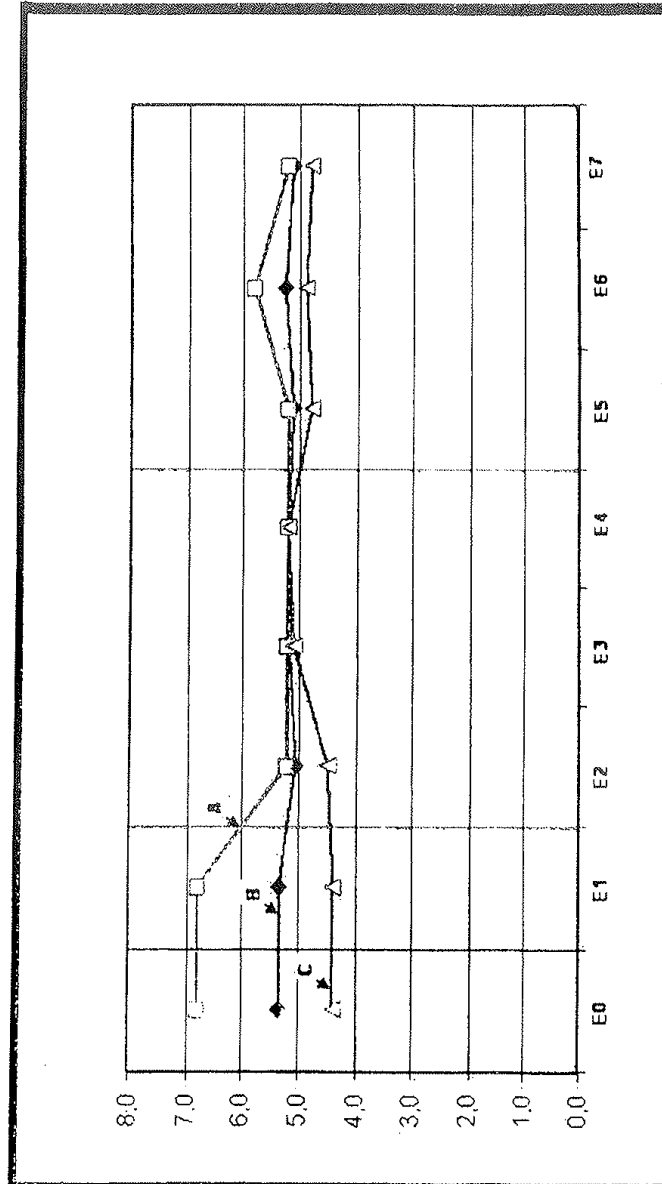


Fig. 4

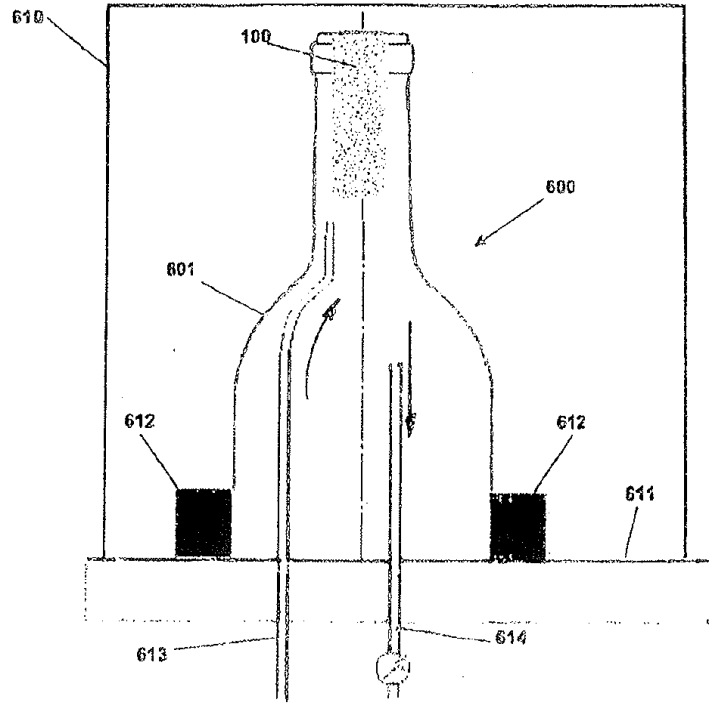
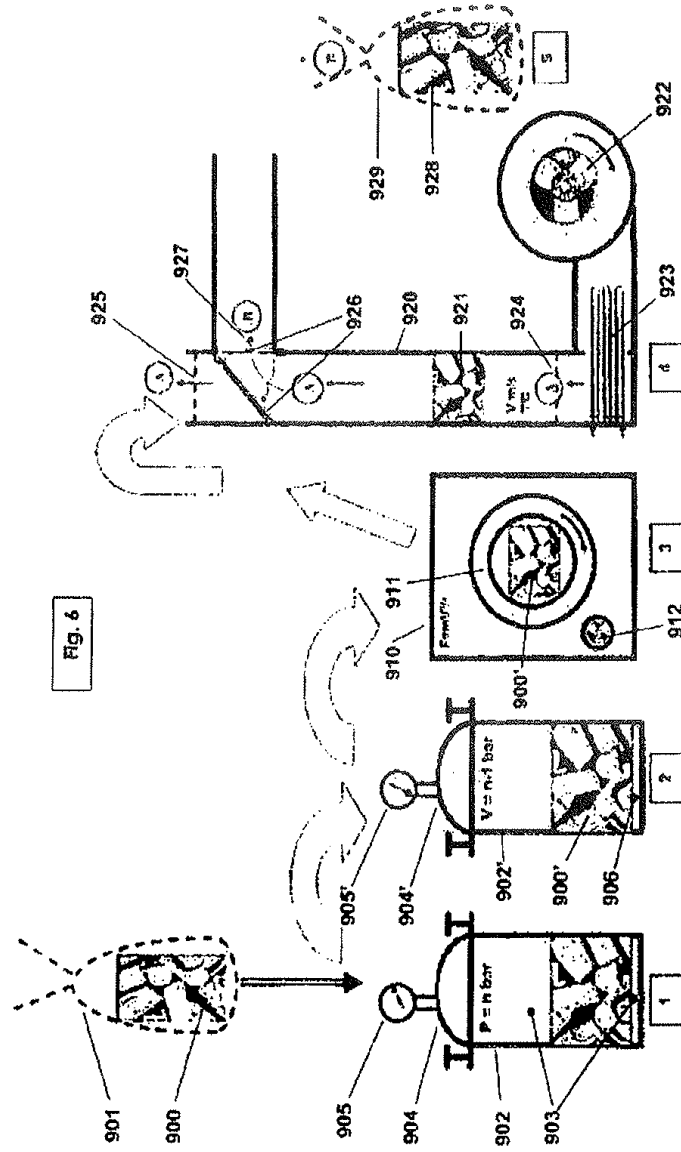


Fig. 5





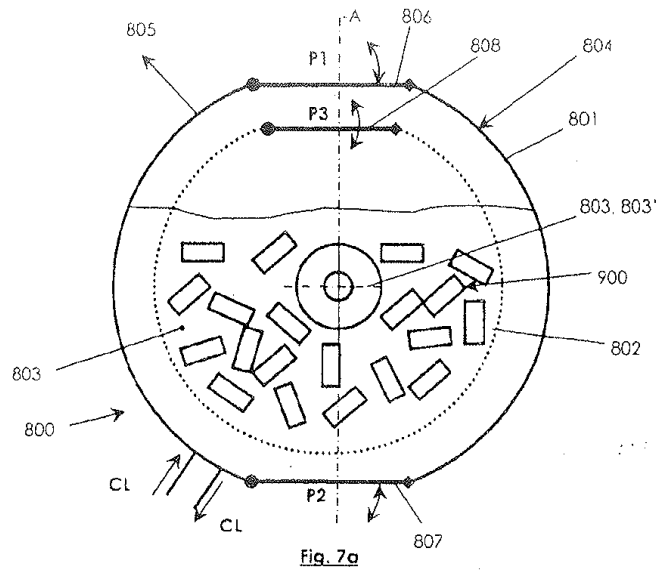


Fig. 7a

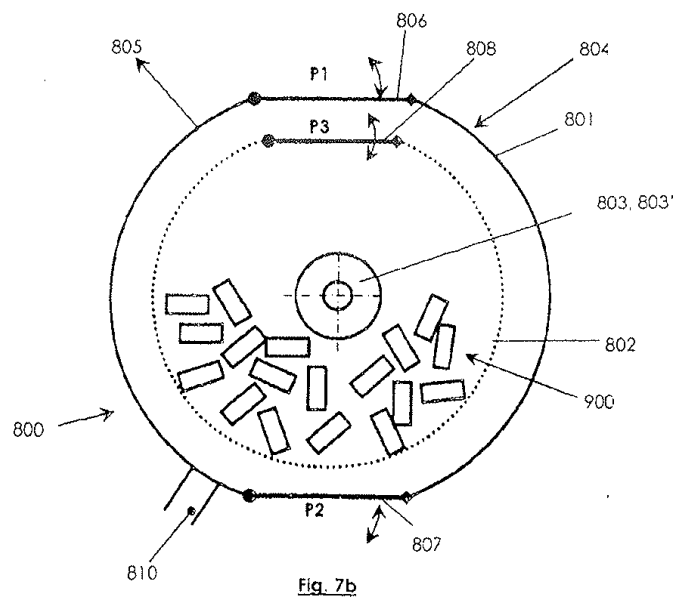


Fig. 7b

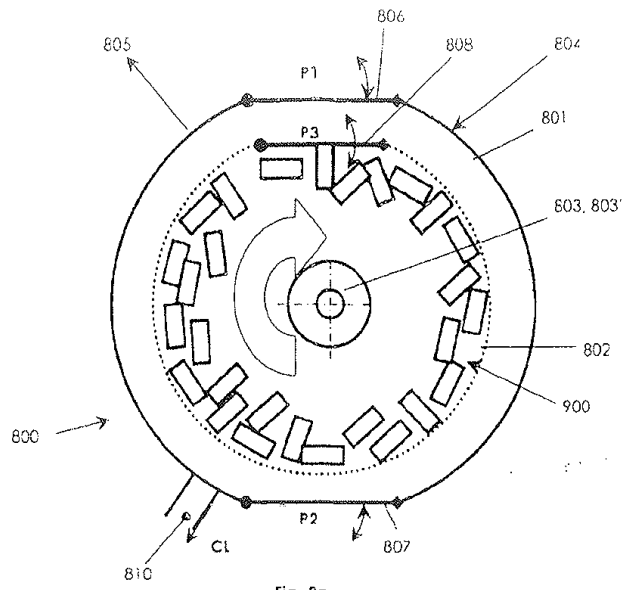


Fig. 8a

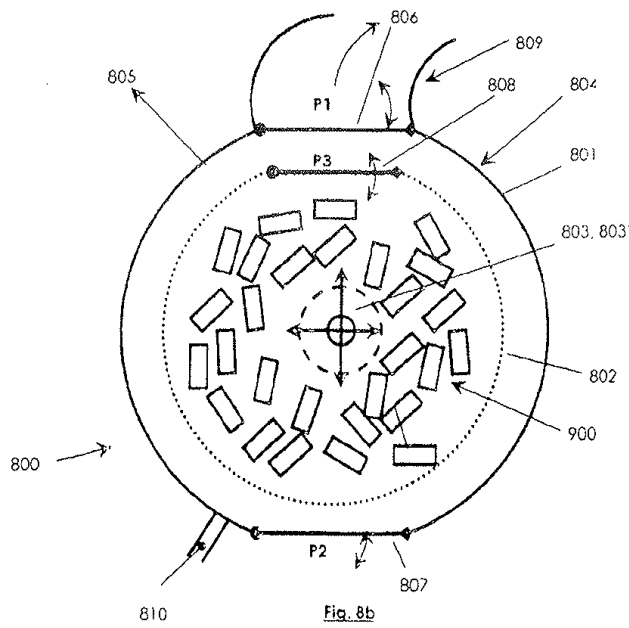


Fig. 8b

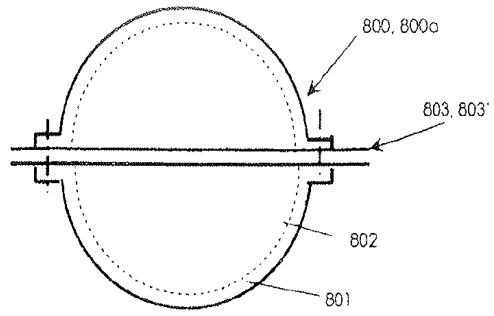


Fig. 9a

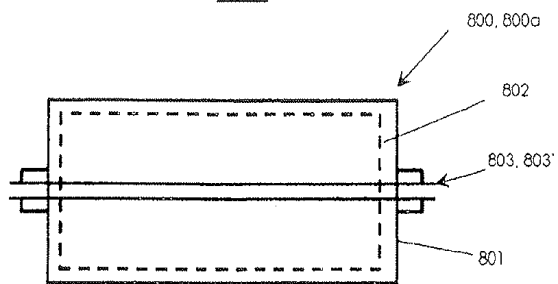


Fig. 9b

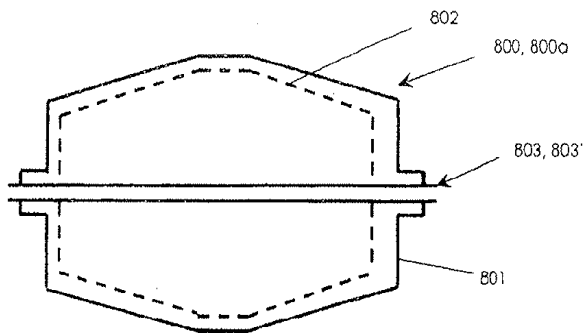


Fig. 9c

**DOCUMENTOS INDICADOS EN LA DESCRIPCIÓN**

5 En la lista de documentos indicados por el solicitante se ha recogido exclusivamente para información del lector, y no es parte constituyente del documento de patente europeo. Ha sido recopilada con el mayor cuidado; sin embargo, la EPA no asume ninguna responsabilidad por posibles errores u omisiones.

**Documentos de patente indicados en la descripción**

- WO 2007115612 A [0011]
- WO 9730098 A [0012]
- WO 9711894 A [0013]
- WO 2007107209 A [0014]
- WO 9628378 A [0015]
- WO 9104836 A [0016]
- WO 2004076607 A [0017]
- WO 03031276 A [0018]

10